THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR L'OBTENTION

DU TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Mention Sciences

par

Jean-Paul GUE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT DU NIOBIUM DE FISSION AU COURS DU RETRAITEMENT DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

Soutenue le 16 juin 1976, devant la Commission d'Examen

MM.	LEFEBVRE	Président
	BEN AIM	
	KIKINDAI	Examinateurs
	CHESNE	

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR L'OBTENTION

DU TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Mention Sciences

par

Jean-Paul GUE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT DU NIOBIUM DE FISSION AU COURS DU RETRAITEMENT DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

Soutenue le 16 juin 1976, devant la Commission d'Examen

MM.	LEFEBVRE	Président
	BEN AIM	
	KIKINDAI	Examinateurs
	CHESNE	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, au Département de Génie Radioactif, Service d'Hydrométallurgie et de Chimie des Transuraniens, dans le cadre du Laboratoire de Chimie Nucléaire Appliquée de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

Je remercie *le Commissariat à l'Energie Atomique* et plus particulièrement *Messieurs SAUTERON, CHESNE et MIQUEL* qui m'ont autorisé à entreprendre ce travail.

Que *Monsieur le Professeur KIKINDAI* qui m'a toujours conseillé et encouragé trouve ici l'expression de ma très profonde et sincère gratitude.

Je voudrais que *Monsieur le Professeur LEFEBVRE* qui m'a fait l'honneur de présider la Commission d'Examen ainsi que *Monsieur le Professeur BEN AIM* qui a bien voulu examiner ce mémoire, acceptent mes remerciements les plus chaleureux.

Je remercie *Madame PINSET* du Département de Biologie pour l'accueil sympathique qu'elle m'a fait dans son laboratoire de microscopie électronique.

Enfin j'exprime ma reconnaissance *aux personnes* qui ont su m'encourager à certains moments difficiles ; je pense plus particulièrement à *Mesdames LHEUREUX et ROBAGLIA, Monsieur CARBONNIER, et à mes collègues* de la chaîne blindée Cyrano.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548120_0002

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT DU NIOBIUM DE FISSION AU COURS DU RETRAITEMENT DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

TABLES DES MATIERES

RESUME pages

I - INTRODUCTION 1

II - LE NIOBIUM DANS LES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES IRRADIES..... 2

II.1 - Caractéristiques du niobium de fission contenu dans les combustibles irradiés..... 2

II.1.1 - Formation..... 2

II.1.2 - Quantité et état du niobium dans le combustible..... 3

II.2 - Problèmes posés par la Nb au cours du retraitement des combustibles irradiés..... 4

II.2.1 - Rappels des étapes du retraitement des combustibles nucléaires..... 4

II.2.2 - Comportement du niobium au cours du retraitement..... 6

II.2.2.1 - Généralités concernant les propriétés essentielles du Nb..... 6

II.2.2.2 - Connaissances expérimentales du niobium dans les usines de retraitement..... 7

II.3 - Conclusion..... 9

III - ETUDE DES COMPOSES COLLOIDAUX DE NIOBIUM EN MILIEU NITRIQUE..... 10

III.1 - Etude préliminaire du comportement de Nb en milieu nitrique... 10

III.1.1 - Données bibliographiques..... 10

III.1.2 - Préparation des solutions d'essais..... 12

III.1.3 - Observations des solutions nitriques contenant du niobium..... 13

III.2 - Rappels sur les études des milieux colloïdaux..... 13

III.2.1 - Généralités..... 13

III.2.2 - Quelques caractères des colloïdes micellaires..... 14

III.2.3 - Les méthodes d'étude des colloïdes..... 15

III.3 - Etude des sols de Nb par ultracentrifugation..... 15

III.3.1 - Principes théoriques de l'ultracentrifugation..... 15

III.3.2 - Résultats expérimentaux..... 16

III.3.3 - Interprétation des résultats..... 18

III.3.4 - Conclusion..... 19

III.4 - Etude des sols de niobium par électrophorèse sur support..... 19

III.4.1 - Principes généraux de l'électrophorèse sur support..... 19
III.4.1.1 - Mobilité d'une particule..... 19
III.4.1.2 - Mobilité des systèmes colloïdaux..... 20
III.4.1.3 - Appareillages utilisés..... 20
III.4.2 - Mobilité des colloïdes de niobium..... 20
III.4.2.1 - Sens des déplacements des sols de Nb..... 21
III.4.2.2 - Reproductibilité des résultats sur la mobilité des sols positifs de Nb..... 22
III.4.2.3 - Influence de la concentration de HNO_3 et de Nb sur les mobilités..... 23
III.4.2.4 - Vérification des résultats obtenus par électrophorèse à l'aide des résines échangeuses d'ions..... 26
III.4.2.5 - Interprétation des résultats..... 27
III.5 - Etude par diffusion de la lumière..... 29
III.5.1 - Principes de la diffusion de la lumière..... 29
III.5.2 - Approche des dimensions des particules colloïdales d'hydroxyde de Nb..... 31
III.5.2.1 - Méthodologie utilisée et exploitation des résultats par la méthode graphique de ZIMM..... 31
III.5.2.2 - Résultats expérimentaux..... 33
III.5.2.3 - Interprétation des résultats..... 36
III.5.3 - Stabilité des sols de niobium..... 38
III.5.3.1 - Variation de la dissymétrie Z avec l'acidité des sols..... 38
III.5.3.2 - Variation de Z et $I_{90°}$ dans le temps.... 39
III.5.4 - Conclusion sur les résultats de la diffusion de la lumière..... 40
III.6 - Etude par microscope électronique..... 41
III.6.1 - Préparation des échantillons pour l'observation microscopique..... 41
III.6.2 - Résultats expérimentaux et discussion..... 42
III.7 - Conclusions de l'étude des sols d'hydroxyde de niobium..... 45
IV - ETUDE DU COMPORTEMENT DES COLLOIDES DE NIOBIUM DANS LES MILIEUX D'EXTRACTION COMPORTANT DE L'ACIDE NITRIQUE, DU TBP, DU HDBP..... 48
IV.1 - Généralités..... 48
IV.1.1 - Mécanismes de l'extraction par les composés butyl-phosphoriques..... 48
IV.1.2 - Données bibliographiques sur l'extraction du niobium par les composés butyl-phosphoriques..... 49
IV.2 - Etude de l'extraction des colloïdes de Nb par le TBP dilué dans le dodécane..... 50
IV.3 - Extraction des colloïdes de Nb par le HDBP dilué dans le dodécane..... 50

IV.3.1 - Comportement général des sols de Nb dans ce milieu d'extraction 50
IV.3.2 - Etude de la zone de précipitation..... 51
IV.3.2.1 - Conditions particulières de la précipitation des sols de Nb..... 51
IV.3.2.2 - Paramètres influençant la coagulation des sols de Nb..... 55
IV.3.3 - Etude de la zone de solubilisation des précipités en phase organique..... 61
IV.3.3.1 - Hypothèse sur le mécanisme de solubilisation. 61
IV.3.3.2 - Vérification des mécanismes de solvatation.... 62
IV.3.3.3 - Influence de l'acidité des sols sur la solubilisation des précipités en phase organique.. 62
IV.3.4 - Réextraction du biobium par une phase aqueuse nitrique... 64
IV.4 - Extraction de l'hydroxyde colloïdal de Nb par le mélange TBP, DBP dilué dans le dodécane..... 64
IV.5 - Conclusion sur l'étude de l'extraction des sols de Nb par les composés butyl-phosphoriques..... 69
V - CONCLUSION GENERALE..... 70
ANNEXE.
A - Produits et réactifs utilisés..... 72
B - Méthodes analytiques..... 72
C - Electrophorèse sur support appliquée à l'étude des sols nitriques de Nb.. 74
D - Ultrafiltration et mesure des indices de réfraction..... 77
LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES UTILISES..... 78
BIBLIOGRAPHIE..... 79

RESUME

L'extraction parasite de certains métaux en milieu nitrique, par le phosphate tributylique (TBP) ou par son principal produit de dégradation, l'acide dibutylphosphorique (HDBP), limite souvent la purification de l'uranium et du plutonium au cours du retraitement des combustibles nucléaires.

Parmi ces métaux, citons le niobium dont le comportement en milieu nitrique est encore assez mal défini. Les études portant sur ce sujet sont souvent contradictoires et font état d'espèces anioniques, cationiques ou neutres ou de colloïdes contenant l'élément.

Nous avons dans cette étude essayé d'apporter des précisions sur la chimie du niobium en milieu nitrique et examiné plus particulièrement ses composés colloïdaux ainsi que leur extraction par le TBP et le HDBP dilué dans le dodécane.

Les solutions d'essais de niobium V sont obtenues par dilution d'une liqueur d'hexaniobate de potassium (conservée dans l'hydroxyde de potassium 0,2 M) dans l'acide nitrique. La gamme des concentrations que nous avons explorée est comprise entre 5.10^{-6} et $0,5.10^{-3}$ M. L'acidité nitrique variant de 0,4 à 10 N. Lorsqu'on traite pendant une vingtaine d'heures les solutions nitriques de niobium par ultracentrifugation, on s'aperçoit que 92 à 95 % du Nb est sédimenté. Il existe donc dans les solutions des composés à poids moléculaires élevés. L'observation de ces solutions, leurs origines et les conditions de vieillissement indiquent que ces composés sont en fait de l'hydroxyde de Nb colloïdal, dont la facilité de formation est bien connue mais sur lequel on ne possède pas d'informations très précises.

A l'aide de méthodes d'études spécifiques de l'état colloïdal, telles que : l'utracentrifugation, l'électrophrèse sur support, la diffusion de la lumière, la microscopie électronique, nous avons examiné et caractérisé ces hydrosols.

Les premières caractéristiques qui sont apparues tout au long de cette étude sont : la très grande polydispersion et la mauvaise reproductibilité des sols ; propriétés que l'on retrouve généralement avec les colloïdes micellaires et plus particulièrement dans la famille des hydroxydes colloïdaux.

Les particules colloïdales résultent de l'agrégation de petites micelles d'hydroxyde dont la forme est proche d'un disque très fin de diamètre compris entre 15 et 30 nm (après séchage). Les agrégats obtenus sont très polydispersés et ont une taille moyenne voisine de 500 nm. Leurs formes peuvent être assimilées à des sphères ou à des pelotes statistiques.

L'union des micelles se fait par des liaisons électrostatiques du type Van der Waals. Chaque micelle a elle-même une structure lâche qui lui permet de traverser les ultrafiltres.

L'électrophorèse sur support a révélé que ces particules colloïdales peuvent être chargées positivement ou encore exister sous forme de particules électriquement neutres. L'évolution des mobilités avec l'acidité des sols montre que les granules positifs existent dans un domaine d'acidité assez vaste (1 à 7 N) et que leur charge provient principalement de l'ionisation superficielle des micelles de $Nb(OH)_5$ en $/Nb(OH)_4/^{+}$ dont la formation est maximum aux voisinages de 5 N. En dehors de ces limites d'acidité apparaissent les particules neutres qui, à basse acidité, ne sont dues qu'au caractère amphotère de l'hydroxyde de niobium (zone

isoélectrique) et aux fortes acidités à la complexation des groupements ionogènes $[Nb(OH)_4]^+$ par les ions $[NO_3]^-$.

La stabilité de ces hydrosols dans le temps est fortement influencée par la concentration de l'acide nitrique. Les hydrosols très stables aux acidités inférieures à 2 N, le sont encore pour des acidités de 5 N. Au-delà la neutralisation des sites cationiques par les ions $[NO_3]^-$ provoque une grande instabilité des particules qui floculent.

En aucun cas on observe une extraction ou une floculation des sols par le TBP dilué dans le dodécane. Par contre, pour des teneurs faibles de HDBP, ces colloïdes sont coagulés sous forme d'un composé blanc, gélatineux, se regroupant à l'interface des extractions. Dans un excès de HDBP, ce précipité peut se redissoudre et être extrait par la phase organique. On définit ainsi, selon la teneur en HDBP de la phase organique deux zones distinctes qui correspondent respectivement à la coagulation de l'hydroxyde de Nb et à la solubilisation du précipité dans la phase organique.

On a pu montrer que la précipitation des sols de Nb par HDBP était une réaction typiquement colloïdale. Les micelles qui sont par nature partiellement hydrophiles sont complexées superficiellement par les anions $[DBP]^-$ et deviennent localement organophiles. Cette double affinité provoque l'orientation et le regroupement des particules aux interfaces sous forme de gel dans lequel est inclue une partie assez importante de HDBP.

Cette réaction, dont la reproductibilité quantitative est assez aléatoire, n'est évidemment pas stoechiométrique, mais la quantité de HDBP nécessaire à la coagulation des sols est à peu près proportionnelle à l'acidité des sols, autrement dit proportionnelle à la densité de charge des granules.

La réaction de solubilisation du précipité en phase organique est une réaction de solvatation par l'acide organique, qui peut être schématisée de la manière suivante :

$$[(\text{sol de Nb}), n(\text{DBP})] + \text{HDBP} \rightleftarrows [(\text{Sol de Nb}), n(\text{DBP}), (\text{HDBP})]$$

précipité interfacial organosol

où n n'a pas une valeur reproductible et connue.

Une fois extraits, les organosols de Nb sont difficilement réextraits et on observe une rétention du niobium dans la phase organique.

Dans le mélange TBP, HDBP, dodécane, le comportement général du niobium n'est pas fondamentalement changé. Cependant, la haute valeur du coefficient de distribution de HDBP en présence de TBP limite la coagulation des sols mais accroît leur solubilité en phase organique. Les deux zones que nous avons distinguées précédemment se chevauchant alors.

Pour conclure, on remarquera que le comportement de l'hydroxyde colloïdal de niobium que nous avons défini dans notre étude peut expliquer les phénomènes que l'on observe généralement avec le niobium de fission dans les usines de retraitement des combustibles nucléaires. En effet, le comportement du niobium dans les usines est caractérisé par :

. *une instabilité dans les milieux nitriques de dissolution des combustibles,*

. *une accumulation souvent importante aux interfaces des extractions par le*

TBP,

- *un accroissement de l'extraction par la formation radiochimique de HDBP,*
- *une rétention dans la phase organique après réextraction des matières fissiles (U et Pu).*

Si notre étude rend assez bien compte du comportement du niobium de fission au cours du traitement des combustibles irradiés, elle ne fait cependant pas apparaître des solutions simples qui pourraient permettre d'atténuer l'extraction parasite de cet élément.

I - INTRODUCTION.

Le retraitement des combustibles nucléaires est généralement effectué par un procédé hydrométallurgique appelé *procédé PUREX* qui utilise :

- une mise en solution nitrique du combustible irradié,
- une séparation et une purification de l'uranium et du plutonium par des cycles successifs d'extraction au phosphate tritutylique (TBP).

Les performances de ce procédé, basées sur la sélectivité du solvant en faveur des nitrates d'uranium et de plutonium, sont généralement suffisantes mais cependant limitées par l'extraction parasite de certains produits de fission comme : le zirconium, le ruthénium, le niobium.

On a pu expliquer et limiter les réactions qui conduisent à la formation de complexes extractibles du zirconium et du ruthénium par le TBP, mais le niobium reste actuellement une impureté difficile à éliminer, et son comportement n'a pas encore été expliqué d'une façon satisfaisante.

Les réactions du niobium ont été confondues avec celles du zirconium. En fait, on a constaté depuis, que le niobium avait un comportement différent du zirconium qui le précède dans les réactions de filiation.

Les espèces chimiques que forme le niobium dans les solutions nitriques ne sont pas encore connues. Les expériences qui ont été menées à ce sujet ont abouti souvent à des conclusions divergentes. On sait cependant que le niobium est peu soluble en milieu nitrique, qu'il est peu complexé par des ions (NO_3^-) et qu'il a tendance à s'hydrolyser facilement.

Nous avons donc entrepris d'étudier le comportement du niobium dans les milieux nitriques qui sont ceux du traitement des combustibles nucléaires. Notre étude comporte deux parties :

- La première partie porte sur la définition des espèces chimiques formées par le niobium dans l'acide nitrique.
- La seconde concerne l'extraction de ces espèces par le TBP ainsi que par l'acide dibutyl-phosphorique (HDBP) qui est le principal produit de dégradation du TBP.

II - LE NIOBIUM DANS LES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES IRRADIES.

II.1 - Caractéristiques du niobium de fission contenu dans les combustibles irradiés.

II.1.1 - Formation [1]

Lorsque dans un réacteur électronucléaire un neutron frappe un noyau fissile, l'uranium 235 par exemple, il se produit des réactions du type

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{o}n \rightarrow ^{236}_{92}U \rightarrow ^{A}_{Z}X + ^{A'}_{Z'}Y + \nu\ ^{1}_{o}n$$

(où ν est le nombre moyen de neutrons issus de la fission d'un noyau de $^{235}_{92}U$).

Ces réactions donnent naissance à des produits de fission dont les quantités sont rappelées dans le tableau N°I de la page suivante.

Parmi ces éléments nous trouvons des isotopes du niobium qui ont des masses atomiques variant de 93 à 97 et dont les principales caractéristiques sont rappelées dans le tableau II :

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES DES COMBUSTIBLES PROVENANT DES REACTEURS ELECTRONUCLEAIRES.

Type du réacteur de 1 200 MWe.		Réacteur graphite gaz	Réacteur à eau	Réacteur neutrons rapides
Forme et composition initiale.		Barreaux d'uranium métallique allié avec Mo ou Al et gainés en magnésium.	Faisceaux d'aiguilles contenant de l'oxyde d'uranium enrichi en U 235 (< 5 %) et gainées avec du zircaloy.	Faisceaux d'aiguilles contenant de l'oxyde mixte d'uranium et du plutonium et gainées en acier inoxydable.
Taux de combustion moyen du combustible dans le réacteur		4 000 $MWjt^{-1}$	33 000 $MWjt^{-1}$	80 000 $MWjt^{-1}$ pour les combustibles du coeur du réacteur
Activités β γ et Puissance résiduelle après 150 jours de refroidissement		1 400 curies ∿ 6 Watts par kg de combustible	4 500 curies ∿ 20 Watts par kg de combustible	18 000 curies ∿ 75 Watts par kg de combustible
Quantité à traiter par MWhe		30 g/MWhe	3 g/MWhe	1 g/MWhe
Quantité des principaux produits de fission (en g/t)	Krypton	60	370 g/t	750 g/t
	Strontium	180	880	1 200
	Yttrium	77	470	580
	Zirconium	515	3 650	6 540
	Niobium	8	13	70
	Molybdène	400	3 450	8 750
	Ruthénium	200	2 250	7 240
	Rhodium	50	390	2 100
	Palladium	30	1 300	4 340
	Tellure	60	560	1 320
	Iode	30	270	1 120
	Xénon	600	5 400	1 050
	Césium	300	2 700	9 380
	Baryum	140	1 400	3 150
	Lanthane	140	1 250	2 770
	Cérium	400	2 850	6 200
	Praséodyme	140	1 200	2 700
	Néodyme	470	3 900	8 300
	Prométhéum	55	110	817
	Total des produits de fission	4 160 g/t	35 000 g/t	85 000 g/t
quantité des principaux actinides (en g/t)	Neptunium	22	760	180
	Plutonium	2 600 g/t	9 100	194 000
	Américium		150	2 320
	Curium		35	80
	Uranium	992 500 g/t	∿ 955 000	719 000
	Total des actinides	995 000 g/t	965 000 g/t	915 000 g/t

TABLEAU N°II [2]

ISOTOPE du Nb	PERIODE $T^{1/2} = \frac{0,693}{\delta}$	CONSTANTE DE DESINTEGRATION δ (S^{-1})	RENDEMENT DE FISSION (nombre d'atomes de l'isotope obtenu pour 100 fissions)
93 m	4,2 ans	$5,24.10^{-9}$	2,1 } viennent de ^{93}Zr
93	stable	0	0 }
95 m	90 heures	$2,14.10^{-6}$	0,06
95	35 jours	$2,29.10^{-7}$	6,4
96	23,4 heures	$8,23.10^{-6}$	$5,7.10^{-4}$
97 m	60 secondes	$1,16.10^{-2}$	6,2
97	72,1 minutes	$1,6 .10^{-4}$	6,2

A la sortie du réacteur après un temps de désactivation du combustible (ou temps de refroidissement) de quelques mois nécessaire à la décroissance des produits de fission instables, seuls les isotopes $^{93}_{41}Nb$ et $^{95}_{41}Nb$ subsistent. Le premier $^{93}_{41}Nb$ est stable. Il provient de $^{93}_{40}Zr$ qui a une période très grande ($1,1.10^{6}$ ans) ; cet isotope sera donc présent à l'état de traces.
Le second $^{95}_{41}Nb$, plus important pondéralement, découle de la chaîne de décroissance suivante :

$$^{95}_{40}Zr \xrightarrow{\beta^-} {}^{95}_{41}Nb \xrightarrow{\beta^-} {}^{95}_{42}Mo$$

$T^{1/2}$ = 65 jours $\qquad$ $T^{1/2}$ = 35 jours $\qquad$ stable

Nous noterons qu'un curie de $^{95}_{41}Nb$ correspond à $2,54.10^{-5}$ g.

II.1.2 - Quantité et état du niobium dans les combustibles.

La quantité pondérale de niobium, comme nous l'avons montrée dans le tableau I, varie en fonction des conditions d'irradiation (flux neutronique et temps d'irradiation) du combustible dans le réacteur, autrement dit en fonction du taux de combustion qui peut varier selon les filières des réacteurs considérés de 1000 à 120.000 MWJ.T^{-1}.

La figure n°1 donne approximativement la variation de la quantité de niobium en fonction du taux de combustion dans un réacteur à neutrons rapides [25] après un temps de désactivation de 150 jours.

La dissolution totale du niobium contenu dans un combustible (UO_2, PuO_2) irradié à 80.000 MWJ.T^{-1}, refroidi 150 jours, conduirait à une solution contenant 5.10^{-5} à 2.10^{-4} M.l^{-1} de Nb, et ceci pour des concentrations en (U + Pu) variant de 75 à 250 g.l^{-1} (ce qui correspond aux conditions de dissolution des combustibles de la filière à neutrons rapides. Ces concentrations représentent des activités volumiques importantes, variant de 180 à 735 Ci.l^{-1}.

Dans les combustibles irradiés du type oxyde (UO_2, PuO_2), le niobium se trouve généralement sous forme d'oxydes dont la valence moyenne serait 3. Mais en solution nitrique, d'autres auteurs ont montré que le niobium a les états de valence 3 et 5 avec forts prédominance de la valence 5 [3].

La haute résistance à la corrosion de Nb et de ses oxydes en milieu ni-

trique conduit à penser que la dissolution de cet élément se fait à partir de composés plus solubles tels que les niobates qui seraient présents au sein du combustible. La formation de ces niobates pourrait se faire par réaction directe à haute température de l'oxyde Nb_2O_5 sur un oxyde de produit de fission ou sur les oxydes d'uranium et de plutonium.

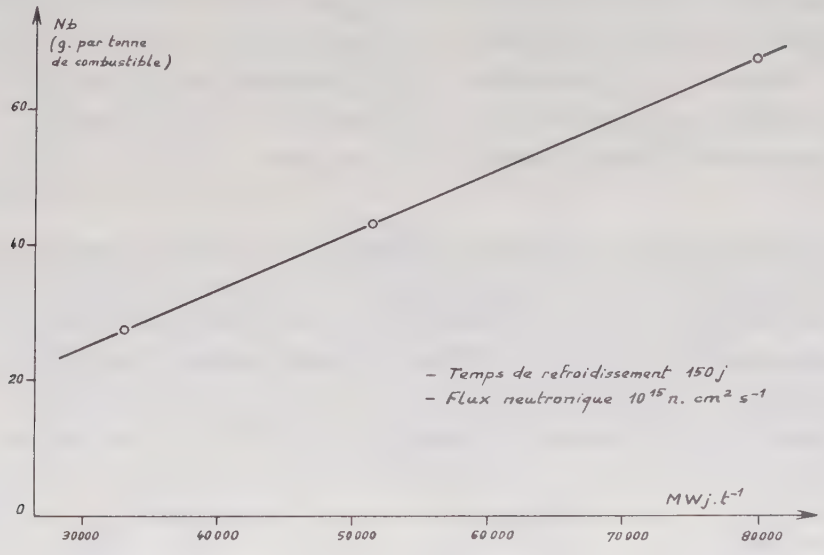


FIGURE 1.
Quantité de Niobium formée dans un réacteur à neutrons rapides en fonction du taux de combustion.

L'étude de la distribution radiale des produits de fission dans les combustibles irradiés a montré qu'il existe une zone riche en oxyde de Zr, Ba et Sr. Les études approfondies à ce sujet [4] [5] [6] ont démontré que ces éléments étaient confinés sous forme de zirconate de Ba et Sr. On peut donc penser que par simple décroissance β^- du $^{95}_{40}Zr$, une partie du zirconate se transforme en niobate.

II.2 - Problèmes posés par le Nb au cours du retraitement des combustibles irradiés.

II.2.1 - Rappels des étapes du retraitement des combustibles nucléaires.

Dans un réacteur nucléaire, l'énergie est produite par éclatement des noyaux fissiles qui donnent naissance à près de 200 isotopes. Certains de ces isotopes sont neutrophages et limitent progressivement la réactivité du combustible et les réactions en chaîne qui assurent le fonctionnement du réacteur [7]. La chaleur, les rayonnements et l'accumulation des produits de fission gazeux altèrent par ailleurs la structure du combustible, risquant d'entraîner des ruptures de gaines. Il convient donc de changer le combustible et de le retraiter afin de récupérer les matières fissiles et de séparer les produits de fission qui se trouvent en quantité d'autant plus grande que le taux de combustion est élevé. (voir tableau n°I). Nous remarquons que parmi ces produits de fission, les plus abondants sont le zirconium, le molybdène, le ruthénium. Le niobium s'y retrouve en quantité pondérale relativement faible. Son activité $\beta\ \gamma$ est par contre relativement grande.

Le procédé de traitement généralement utilisé [8] fait intervenir, comme

le montre la figure n°2, une mise en solution nitrique et plusieurs cycles d'extraction au phosphate tributylique (dilué dans un hydrocarbure inerte), qui extrait

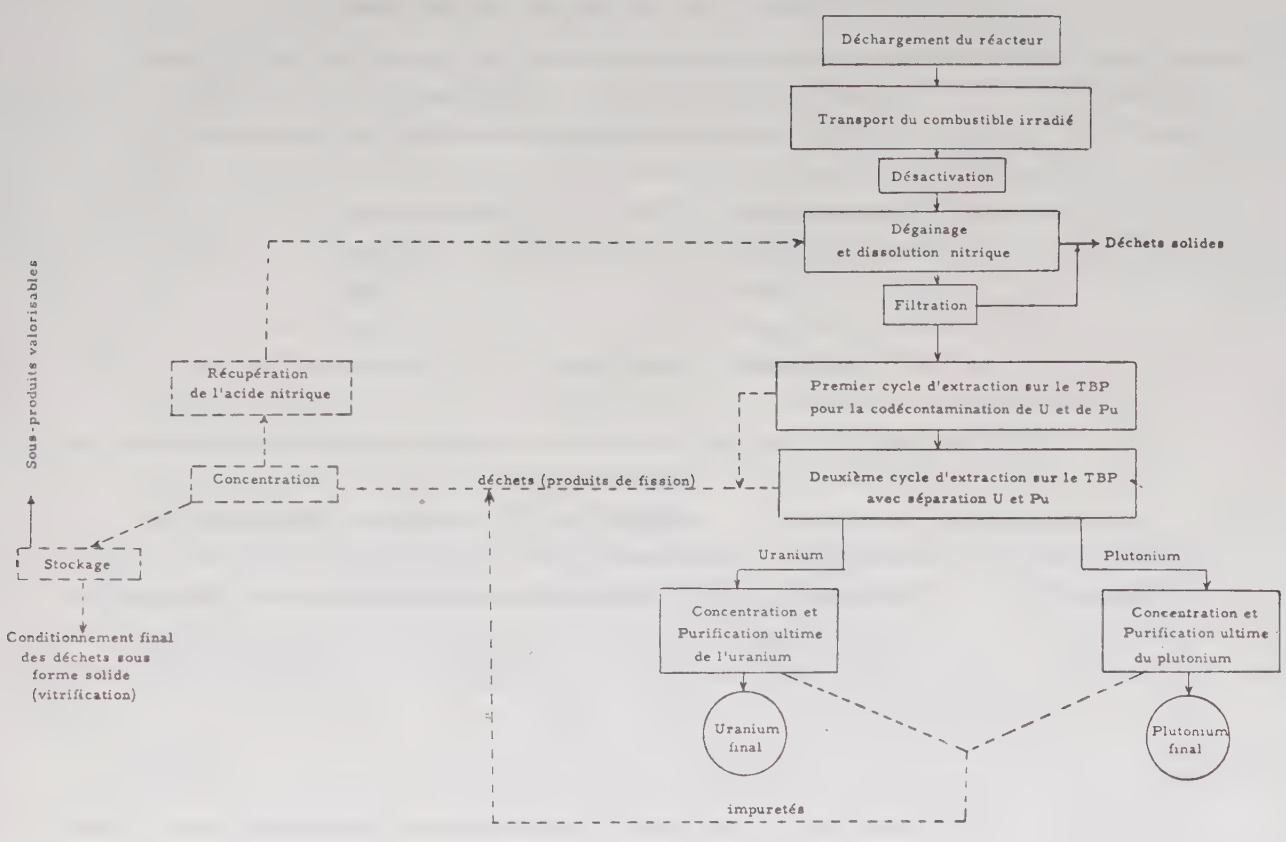


FIGURE 2.

ETAPES DU RETRAITEMENT DES COMBUSTIBLES IRRADIES [8].

sélectivement l'uranium, le plutonium et une partie du neptunium. Chacun de ces cycles comprend :

- une extraction suivie d'un lavage de la phase organique, ce qui permet d'atténuer l'extraction de certains produits de fission (Zr, Ru, Nb).
- une réextraction par une phase aqueuse nitrique (au cours de cette étape on pourra effectuer la séparation de U et Pu). La purification de ces éléments sera alors poursuivie séparément.
- une régénération du solvant par des traitements alcalins qui solubilisent, en phase aqueuse, les produits de dégradation du TBP, qui se sont formés par hydrolyse ou radiolyse de ce dernier. Nous préciserons d'ailleurs ultérieurement le mécanisme de formation de ces composés, parmi lesquels l'acide dibutyl-phosphorique (HDBP) est prépondérant et qui est souvent responsable de l'altération de la sélectivité d'extraction du TBP.

Les spécifications de pureté exigées pour l'uranium et le plutonium à la sortie de ce traitement sont très sévères (cf tableau n° III) et imposent d'obtenir des facteurs de décontamination* supérieurs à 10^7 pour les émetteurs β γ.

TABLEAU III - Réf. [8].
Spécifications à atteindre pour les matières fissiles sortant des usines de retraitement.

Uranium	Impuretés et taux admissibles dans U			
	V	5 ppm	Si	150 ppm
	Cr	50 ppm	P	150 ppm
	Mo	8 ppm	halogènes	25 ppm
	W	5 ppm	B	1 ppm
	S	500 ppm	Sb Nb	1 ppm
	C	200 ppm	Ru, Ta, Ti, Pu	10^{-2} ppm
	Pertes < 2 %		Activité αβ γ 200 % de l'activité de l'uranium à l'équilibre séculaire.	
Plutonium	Impuretés (U + PF + Produits de corrosion) < 500 ppm. Activité due aux PF < 50 mCi/kg Zr + Nb < 5 mCi/kg.			
	Pertes < 2 %.			

L'expérience montre que de telles performances de décontamination sont assez difficiles à obtenir. Le niobium est, avec le zirconium et le ruthénium, un des éléments qui souvent limitent la purification de l'uranium et du plutonium.

II.2.2 - Comportement du niobium au cours du traitement.

II.2.2.1 - Généralités concernant les propriétés essentielles du Nb [9] [10] [11].

Le niobium, élément numéro 41, a une masse atomique de 92, 91.
Sa structure électronique se représente ainsi :

$1s^2$, $2s^2$ $2p^6$, $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$, $4s^2$ $4p^6$ $4d^4$, $5s^1$

Il appartient au sous-groupe VB de la classification de Mendéleïev, qui comporte, rappelons-le, le vanadium, le niobium, le tantale, et auquel on ajoute souvent un actinide, le protactinium.

Ces éléments sont des métaux de transition caractérisés par des couches électroniques externes non saturées qui entraînent souvent le paramagnétisme, la coloration de ions en solution, ainsi qu'une grande variété de valences.

* Le facteur de décontamination (F.D) est exprimé par la relation :

$$F.D = \frac{\text{Activité } \beta\ \gamma \text{ par kg de matière fissile avant traitement}}{\text{Activité } \beta\ \gamma \text{ résiduelle par kg de matière fissile après traitement}}$$

Ils ont cinq électrons de valence correspondant aux configurations $(n-1)\ d^3\ ns^2$ pour V et Ta et $(n-1)\ d^4\ ns^1$ pour Nb qui conduiront aux valences 2, 3, 4, 5.

A l'état pentavalent ces éléments forment par covalence des composés halogénés qui s'hydrolysent facilement. En réagissant avec l'oxygène, ils donnent des oxydes amphotères auxquels peuvent correspondre des acides faibles ou des sels divers.

Les acides niobiques ont une tendance marquée à se condenser avec perte d'eau pour donner des isopolyacides.

A la température ambiante, le niobium est inaltéré à l'air. Il commence à s'oxyder vers 200° pour se couvrir d'une couche d'oxyde Nb_2O_5 protectrice. Les acides ne l'attaquent pratiquement pas (sauf HF). Les bases l'attaquent très peu en solution même à chaud, mais réagissent en milieu sel fondu pour former des niobates.

Les oxydes de niobium NbO, NbO_2, sont des réducteurs. Ils sont très insolubles dans des solutions acides ou basiques (à froid et à chaud).

L'oxyde Nb_2O_5 est polymorphe. C'est un catalyseur d'oxydation. Une fois calciné il est pratiquement insoluble, même dans les milieux les plus agressifs (HF).

Le pentoxyde hydraté (Nb_2O_5, xH_2O) ou acide niobique ne correspond à aucun hydrate défini. Il se prépare par action d'un acide sur un niobate soluble ; sa précipitation est cependant incomplète et il peut rester en solution colloïdale.

Sa solubilité dans les acides minéraux dépend en fait de la méthode de préparation et de l'âge de l'hydroxyde. Elle peut être accrue par la présence d'ions étrangers ou par l'addition d'eau oxygénée qui forme alors des persels beaucoup plus solubles.

Les niobates se préparent généralement par chauffage de l'oxyde pentavalent Nb_2O_5 avec un oxyde, un carbonate ou un sel métallique.

L'acidité de l'acide niobique est très faible. Il forme de nombreux sels dans lesquels le rapport M_2O/Nb_2O_5 varie de 5 à 1/3. Ce sont les niobates normaux, mais il existe des niobates plus complexes où ce rapport peut prendre des valeurs anormales telles que 7/6, 16/5, etc... Les niobates, lorsqu'ils sont solubles, s'hydrolysent plus ou moins facilement selon le pH et la nature du milieu.

Les complexes hétéropolyniobiques, c'est-à-dire les complexes qui se forment par dissolution de l'acide niobique dans un certain nombre d'acides, comme par exemple l'acide sulfurique, l'acide oxalique, l'acide tartrique, etc... ont des structures encore mal définies, et l'anion complexe est rarement déterminé.

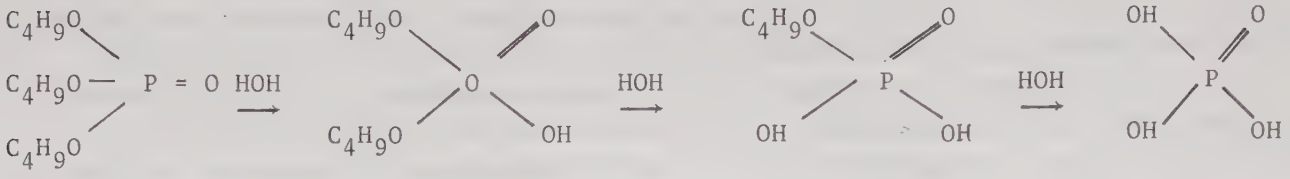
II.2.2.2 - Connaissances expérimentales sur le comportement du niobium dans les usines de retraitement.

Il semble qu'au cours de la dissolution des combustibles nucléaires le niobium mis en solution ne soit pas très stable. Il peut précipiter partiellement [12] [13] ou s'absorber sur différents matériaux.

Par analogie avec le zirconium il est possible que Nb donne des complexes nitratés [14], mais on pense plus généralement que cet élément s'y trouve en solution colloïdale correspondant à des espèces polynucléaires [15], ou à l'hydroxyde $Nb(OH)_5$ hydraté [13].

D'une manière générale, l'extraction du niobium par le TBP en présence

d'uranium et de plutonium est faible. Mais cette extraction peut être très fortement accrue par la présence des acides butyl-phosphoriques provenant de la dégradation du TBP. La formation de ces produits résulte de l'hydrolyse du TBP. Elle croît avec l'acidité nitrique de la phase aqueuse en contact, mais aussi avec la température. Cette hydrolyse peut conduire, à la limite, à la formation d'acide phosphorique selon le schéma suivant : [16]



phosphate tributylique TBP — acide dibutyl-phosphorique HDBP — acide monobutyl-phosphorique H_2MBP — acide phosphorique H_3PO_4

L'action radiolytique des émetteurs β γ conduit aussi à la formation de ces composés. Mais ce type de dégradation ne devient important que lorsque les activités spécifiques des solutions en contact avec le solvant sont assez élevées [17]. L'acide dibutyl-phosphorique est le produit de dégradation prépondérant, d'autant que se formation est accélérée par la présence de zirconium [18] qui donne avec cet acide organique des complexes insolubles [8]. On compte généralement que, pour des acidités nitriques de 3 à 4N et des activités de 500 $Ci.l^{-1}$, la concentration de HDBP peut atteindre, voire dépasser, 10^{-3} M, ceci pour des appareils d'extraction à temps de contact long, du type mélangeur-décanteur. Le coefficient de partage du niobium dans ces conditions peut alors être multiplié par un facteur 100 ou 1000, ce qui se traduit par une pollution importante de l'uranium et du plutonium extrait.

Dans le tableau suivant, nous avons rappelé les principaux paramètres influençant l'extraction parasite du couple ^{95}Zr - ^{95}Nb et qui interfèrent donc directement sur les facteurs de décontamination (FD), obtenus pour ces deux éléments dans les usines de retraitement des combustibles irradiés.

TABLEAU IV

PARAMETRES	INFLUENCE SUR LES FACTEURS DE DECONTAMINATION (F.D) en ^{95}Zr-^{95}Nb.	REFERENCES
SATURATION DU TBP EN URANIUM	plus le solvant est saturé en U, plus les F.D. sont bons.	[19] [20]
PRESENCE DE HDBP DANS LE TBP	dégrade sérieusement les F.D.	[20] [8] [19] [14]
PRESENCE DE H_2MBP DANS LE TBP	dégrade les F.D., mais beaucoup moins que HDBP.	[19]
CONDITIONS DE LAVAGE DE LA PHASE ORGANIQUE CHARGEE EN U		
1° temps de contact des phases	plus le temps de contact des phases est grand, plus le F.D croît	[21] [22]
2° Acidité de la phase aqueuse de lavage	F.D diminue lorsque (H^+) croît	[20]
3° Température de lavage	peu sensible. Mais F.D diminue brutalement à partir de 60-70°.	[20] [23]
PRESENCE DE SiO_2 COLLOIDALE	accroît l'extraction de Zr et Nb par diffusion dans le solvant des colloïdes de SiO_2 sur lesquels sont adsorbés Zr et Nb	[24] [22]
PRESENCE D'ACIDE FLUORHYDRIQUE	supprime l'extraction de Zr, mais n'a pas d'effet sur le F.D du Nb	[8]

Enfin, la dernière remarque qui a été faite dans les usines de retraitement est qu'une faible partie du niobium extrait ne peut être réextraite. On observe alors une rétention inexpliquée de l'élément même après les différents traitements que subit le solvant avant son recyclage. [12] [19] [20].

II.3 - Conclusion.

Le niobium de fission interfère défavorablement dans la décontamination des matières fissiles au cours du retraitement des combustibles nucléaires. Les observations recueillies ainsi que les données bibliographiques accumulées ne suffisent pas à expliquer le comportement de l'élément.

Nous nous sommes par conséquent attachés dans ce qui suit à préciser les espèces que forme le niobium dans les milieux nitriques (milieux représentatifs de la dissolution des combustibles irradiés), puis dans un milieu hétérogène compor-

tant une phase aqueuse nitrique et une phase organique habituellement utilisée pour la purification des matières fissiles au cours du retraitement des combustibles nucléaires.

III - ETUDE DES COMPOSES COLLOIDAUX DU NIOBIUM EN MILIEU NITRIQUE.

III.1 - Etude préliminaire du comportement de Nb en milieu nitrique.

III.1.1 - Données bibliographiques.

Les éléments du sous-groupe VB ont une tendance très grande à former des complexes en solution dont la stabilité sera essentiellement liée à la nature de l'anion complexant.

Ainsi pour le niobium, les complexes que l'on obtient seraient stables avec (F^-).

Avec d'autres anions on aurait l'ordre de complexation suivant :

$$F^- > C_2O_4^{--} > SO_4^{--} \geq Cl^- > NO_3^- \geq ClO_4^-$$

Les ions nitrates apparaissent donc comme des agents peu complexants du niobium et l'instabilité des complexes nitratés pourrait alors conduire à des espèces hydrolysées, dont la limite serait l'acide niobique pouvant rester en solution colloïdale. Ces colloïdes gênent alors la détection des autres espèces en solution.

Peu d'auteurs se sont attachés à étudier la structure de ces complexes. Il existe néanmoins une opinion commune admettant l'existence d'espèces complexes hydroxy-nitratées, identiques à ceux que l'on obtient avec la protactinium et qui seraient de la forme :

$$\left[Nb\ (OH)_x\ (NO_3)_y\ (H_2O)_z \right]^{5-(x+y)}_{n}$$

où (x + y + z) est le nombre de coordination qui serait inférieur ou égal à 8, et n le degré de polymérisation [11]. La répartition de ces complexes (du type successif) pourrait varier avec les conditions physico-chimiques du milieu.

D'après Hardy et Scargill [26] ces différentes formes seraient labiles.

En fait, les études des solutions nitriques de niobium n'ont pu actuellement prouver l'existence de ces complexes, au contraire, elles ont souvent conduit à des conclusions contradictoires.

Le tableau n° V que B.I. NABINAVET [27] a dressé et auquel nous avons ajouté d'autres données bibliographiques, résume les conclusions des chercheurs qui ont exploré une gamme de concentration de 10^{-12} M.1^{-1} à $2{,}5.10^{-3}$ M.1^{-1} en Nb et des acidités nitriques variant de 10^{-2} N à 10 N.

On remarque que les états cités sont très divers : espèces colloïdales, neutres, anioniques, cationiques, présentes chacune séparément ou simultanément ; chaque forme ionique pouvant présenter un degré de polymérisation différent.

Ces divergences peuvent être attribuées :

- à la différence de préparation des solutions servant aux expérimentations.
- à l'influence des paramètres physico-chimiques et notamment à la concentration

qui est étudiée dans un domaine très large (10^{-12} à 10^{-2} M).
- ou encore à l'influence des méthodes d'étude utilisées, sur la stabilité des espèces en solution.

TABLEAU V

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ETAT DU NIOBIUM (V) EN MILIEU NITRIQUE

CONC. en Nb^{5+} en Ml^{-1}	CONC. en HNO_3 (N)	METHODES D'ETUDE UTILISEES	ETAT de Nb en SOLUTION	REFERENCES
10^{-10} - 10^{-11}	0,1 N	adsorption - dialyse centrifugation	Colloïdal	[28] [29]
Traces de ^{95}Nb et de ^{95}Zr	0,01 à 0,3 N	adsorbtion sur des résines cation. centrifugation	Colloïdal, formes anioniques et cationiques polymérisées	[30]
10^{-12}	2 N	adsorbtion sur des résines cations et anions	formes colloïdales et neutres	[31] [32]
10^{-10} - 10^{-11}	0,1 N	adsorbtion - dialyse électromigration	Formes ioniques	[29]
Traces de ^{95}Nb et de ^{95}Zr	5 N	adsorbtion sur des résines cations	pas de polymère. Espèces neutres et cationiques. Les formes anioniques augmentent avec H^+	[30]
10^{-7}	2 à 10 N	adsorbtion et extraction	hydroxy-nitrato complexes. Les formes cationiques prédominent et sont partiellement polymérisées. Au dessus de 10^{-5} M il y a 95% de polymères.	[26]
10^{-4} à 10^{-5}	1 à 6 N	Electrodialyse	Formes cationiques	[36]
10-3 à 10^{-4}	0,2 à 1 N	Polarographie	$[NbO(NO_3)_5]^{2-}$	[33] [34]
$2,5.10^{-3}$	0,1 - 8 N	Electrodialyse	formes cationiques dont une fraction est polymérisée. Faible proportion de colloïde	[27]
Traces de 10-2	0,1 - 10 N	adsorbtion sur des résines anions	par de forme anionique	[35]

III.1.2 - Préparation des solutions d'essais.

Nous avons vu que, selon toute vraisemblance, le niobium est présent au sein des combustibles oxydes sous forme de niobate. Afin de nous approcher le plus possible des conditions qu'impose le traitement des combustibles irradiés, la solution mère de niobium sera constituée par une solution de niobate que nous pourrons alors diluer dans l'acide nitrique, afin d'aboutir aux concentrations de Nb et HNO_3 envisagées. En outre, la solution de niobate sera *marquée* par l'isotope $^{95}_{41}Nb$, qui permettra de suivre l'évolution des concentrations du niobium au cours de nos essais.

a) Préparation des solutions mères de niobium et marquage :

Les sels de niobium les plus solubles et les plus stables en solution sont les niobates de potassium. Ils sont obtenus généralement par chauffage du pentoxyde Nb_2O_5 en présence de KOH ou de K_2CO_3. Mais ils peuvent être aussi obtenus par redissolution dans une solution aqueuse de potasse de l'hydroxyde $[Nb(OH)_5]_n$ fraîchement précipité (où n représente le degré de polymérisation) [9]. Comme nous recevons le traceur $^{95}_{41}Nb$ en solution chlorhydrique, nous avons adopté la seconde méthode qui permettra le traitement commun et identique des deux isotopes 93 et 95 du niobium.

L'hydroxyde est précipité par hydrolyse d'un pentahalogénure tel que $NbCl_5$, en présence d'ammoniaque qui neutralise HCl, libéré par la réaction de précipitation.

Les deux isotopes sont de cette manière coprécipités en hydroxyde à un pH voisin de 9 (en présence de NH_4OH). La solution est maintenue à ébullition pendant une heure, ce qui accèlère la floculation des colloïdes présents. Le précipité d'hydroxyde est alors filtré puis lavé à l'eau chaude jusqu'à absence de chlorures et enfin redissout à froid dans KOH 2M.

Les caractéristiques des solutions mères de niobium sont :

[Nb]	10^{-2} à 10^{-3} M l^{-1}
[KOH]	finale 0,2 M
[^{95}Nb]	10 à 30 mCi par litre de solution.

Ces solutions sont ensuite ultrafiltrées sur des membranes d'une porosité de 50 mμ, dosées par fluorescence X (voir méthodes analytiques en annexe) puis conservées derrière une protection biologique de plomb, en raison de leurs activités importantes (1 à 2 rem. au contact des flacons).

Ces solutions ont une stabilité de l'ordre d'un mois. Il semble qu'en solution, tous les niobates évoluent vers les niobates 7/6, qui s'hydrolysent pour aboutir aux métaniobates, eux-mêmes hydrolysés en acide niobique [9].

Dans les conditions de concentration et d'alcalinité de nos solutions, Gridchina [37] a montré que le degré de condensation du niobium était de 6, ce qui correspond aux hexaniobates. Mais des études récentes [38] ont fait apparaître que pour des conditions similaires (pH $\leq$ 14), il existe dans les solutions des isopolyanions hexacondensés du type $H_xNb_6O_{19}^{(8-x)-}$ où x = 0, 1, 2, 3, qui sont présents simultanément et qui sont en équilibre.

b) Mise en solution nitrique du niobium.

La mise en solution nitrique du niobium s'obtient par dilution de la li-

queur mère d'hexaniobate, en agitant fortement, afin d'éviter des hydrolyses locales.

Les variations de concentration de ces solutions sont suivies par comptage β^- du ^{95}Nb. Sauf dans le cas particulier de l'étude de l'évolution d'un paramètre en fonction du temps, les solutions nitriques de niobium seront préparées une heure avant leur emploi.

III.1.3 - Observations des solutions nitriques contenant du niobium.

La première observation que l'on peut faire, concerne des solutions nitriques d'une acidité supérieure à 5 N et d'une concentration égale ou supérieure à 10^{-3} M en niobium. Ces solutions sont opalescentes ou le deviennent plusieurs heures après leur préparation. Une simple centrifugation ne permet pas de clarifier ces solutions. Si l'on accroît encore la concentration de Nb, on précipite alors l'hydroxyde de niobium.

La seconde observation plus générale concerne des solutions de concentration comprise entre 5.10^{-6} et 5.10^{-4} M dont l'acidité nitrique varie entre 0,4 et 10 N. Ces solutions sont parfaitement limpides ; on ne remarque aucun effet Tyndall et elles semblent stables. Cependant, lorsqu'on les traite par ultracentrifugation, on s'aperçoit qu'une quantité importante de niobium est sédimentée. Il existe donc dans ces solutions des composés à poids moléculaires élevés. Si l'on poursuit l'ultracentrifugation pendant une vingtaine d'heures, 92 à 95 % du Nb est sédimenté, ce qui montre que ces composés à poids moléculaires élevés sont les composants principaux de nos solutions.

Après un temps de stockage de plusieurs jours de ces solutions, on peut bien souvent observer la précipitation de l'hydroxyde de niobium qui sédimente au fond des récipients de stockage (ce précipité n'est visible que pour des concentrations en niobium supérieures à 5.10^{-5} M).

Ces observations : effet Tyndall et sédimentation par un champ centrifuge élevé nous permettent d'identifier très sûrement l'état colloïdal du niobium. Les conditions de préparation et de vieillissement indiquent qu'il s'agit en fait d'hydroxyde colloïdal, dont la facilité de formation a été souvent signalée [1] [2] [3] [36].

Nous avons vu précédemment que l'état colloïdal du niobium a été mis en évidence par beaucoup de chercheurs, principalement aux très faibles concentrations (cf. tableau n° V p. 11) mais finalement on ne possède que peu d'informations sur les propriétés de ces sols pour des concentrations plus importantes en niobium. Nous avons donc tenté, à l'aide de méthodes d'études spécifiques à l'état colloïdal, de cerner les caractéristiques principales de ces sols, ainsi que leurs évolutions avec les paramètres classiques, tels que : l'acidité nitrique, la concentration en Nb, le temps, etc...

III.2 - Rappels sur les études des milieux colloïdaux.
[39] [40] [41] [42]

III.2.1 - Généralités.

Entre les molécules simples en solution et les dispersions grossières d'un solide dans un liquide, il existe une continuité qui est assurée par les colloïdes.

Cette notion de continuité montre que les critères de taille ou de poids moléculaires ne permettent pas de délimiter d'une manière rigoureuse l'état colloï-

dal. Mais par commodité, on peut définir des ordres de grandeur. Pour la même raison, on établit généralement un classement entre les colloïdes moléculaires et les colloïdes micellaires, mais il n'a pas de signification essentielle [39].

Les colloïdes moléculaires sont représentés par les macromolécules organiques, dont les structures sont identiques à celles des molécules simples, à la taille près.

La seconde classe représentée par les colloïdes micellaires est en apparence très différente, puisque les particules proviennent de l'agrégation par des liaisons de Van der Walls de petites molécules. Ces particules sont alors appelées micelles. Les colloïdes micellaires sont beaucoup moins stables et leur stabilité est assurée principalement par leur charge. Dans cette catégorie, on retrouve les produits minéraux, comme par exemple les hydroxydes, les sulfures, le soufre, les métaux divisés, etc... Les solutions colloïdales ou sols présentent généralement une polydispersion de taille des particules qui les composent et on sera amené à définir une taille moyenne correspondante à un poids moléculaire moyen. Enfin, ces particules pourront posséder ou non une certaine affinité pour le milieu (caractère lyophile ou lyophobe), mais on connaît beaucoup de colloïdes qui ont une double affinité, ce qui démontre encore que, quel que soit le classement utilisé en matière de colloïde, il ne peut être qu'imparfait.

III.2.2 - Quelques caractères des colloïdes micellaires.

Les colloïdes micellaires nous intéressent plus particulièrement puisqu'ils regroupent les colloïdes d'origine minérale et, les sols d'hydroxyde de niobium pourront être rattachés à cette famille de colloïdes.

Les colloïdes micellaires minéraux que l'on obtient en milieu aqueux (hydrosols) sont généralement difficiles à isoler, ce qui rend leurs études particulièrement délicates. On les obtient par réaction chimique d'hydrolyse, de double décomposition, etc...

Parmi ces sols, les hydroxydes représentent une classe importante. Ils sont d'autant plus facilement obtenus à l'état colloïdal qu'ils sont insolubles [39].

Les sols minéraux sont chargés, ce qui assure leur stabilité par répulsion électrostatique entre les particules. L'origine des charges peut être double. Elle peut provenir d'une ionisation partielle et superficielle provenant de la dissociation des groupes ionisables présents dans la micelle. Ou encore, elle peut provenir des phénomènes d'adsorption d'ions qui sont, eux, essentiellement liés aux très grandes surfaces développées par les colloïdes. Dans bien des cas, on ne pourra pas différencier l'origine de ces charges. La présence de ces dernières rend ces sols conducteurs de l'électricité, et de ce fait ce type de colloïde est souvent appelé colloïde électrolytique.

La stabilité des micelles peut être assurée aussi par solvatation. Dans ce cas, l'agrégation micellaire, mécanisme classique de la floculation, sera limitée par une sorte d'empêchement stérique, provoqué par les molécules de solvant liées plus ou moins fortement aux micelles selon leurs affinités.

La floculation d'un colloïde électrolytique s'obtient par la neutralisation de ses charges, c'est donc l'ion de signe opposé à celui de la micelle qui entraînera la floculation. En général (loi de Schultz-Hardy), l'action floculante d'un ion sera d'autant plus efficace que sa valence est élevée.

La composition des micelles est souvent différente d'une préparation à l'autre. On note souvent l'inclusion d'ions du milieu réactionnel dans la micelle (comme par exemple $FeCl_3$ dans l'hydroxyde de fer colloïdal).

Les colloïdes micellaires ont des formes très diverses qui peuvent aller des formes géométriques (batonnet, sphère, etc...) à des formes beaucoup plus aléatoires, telles que des chaînes qui seront ou linéaires ou en forme de pelotes statistiques.

III.2.3 - Méthodes d'étude des colloïdes micellaires.

Le fait que les particules colloïdales ont une dimension très supérieure à celle des molécules ordinaires permet de les étudier par des méthodes spéciales, inapplicables à ces molécules, tandis qu'inversement, d'autres techniques courantes en physicochimie normale sont pour elles inapplicables.

Les méthodes d'étude des colloïdes sont basées sur des propriétés propres aux colloïdes et essentiellement liées aux tailles, aux masses et à la charge des colloïdes. Parmi ces propriétés, citons :

- le comportement optique lié à la dimension des particules et qui permettra éventuellement l'observation au microscope optique ou électronique, ou encore l'étude de la lumière diffusée (effet Tyndall).
- la pression osmotique qui permet d'accéder au poids moléculaire, mais pas à la forme des particules. Cette méthode n'est utilisable que pour les colloïdes non électrolytes.
- le comportement cinétique qui conduit à des méthodes d'étude telle que : la diffusion, la viscosité, la sédimentation. Les deux premières requièrent aussi des milieux et des sols peu électrolytiques. La viscosité est fortement influencée par la forme des particules. La sédimentation donne une possibilité de ségrégation des particules de masse différente, mais il faut avoir recours à des champs de pesanteur importants comme ceux qui sont imposés par des ultracentrifugeuses.
- le comportement électrique lié à la charge des particules qui leur confère la possibilité de se mouvoir dans un champ électrique. Cette propriété est largement utilisée pour identifier et séparer les colloïdes dans les méthodes dites d'électrophorèse ou d'électrodialyse.

Nous venons de voir que l'éventail des méthodes d'investigation des colloïdes est très large. Cependant les critères imposés par la nature des colloïdes ainsi que celle du milieu d'obtention, limiteront beaucoup les possibilités d'étude. Et finalement, on s'aperçoit que l'étude des colloïdes électrolytiques micellaires présente des difficultés importantes qui souvent ne permettront que d'approcher les principales caractéristiques des micelles.

III.3 - Etude des sols de Nb par ultracentrifugation.

III.3.1 - Principes théoriques de l'ultracentrifugation. [39 à 42]

Cette technique est souvent utilisée en chimie colloïdale car elle permet dans bien des cas d'accéder aux tailles et aux poids moléculaires des colloïdes qui migrent sous l'action de la force centrifuge.

La vitesse de sédimentation d'une particule ($\frac{dx}{dt}$) est liée à sa masse ou plus exactement à la différence de masse volumique qui existe entre la particule et

le milieu de sédimentation. La force de poussée que subit cette particule de masse m soumise à une accélération g dans un milieu de densité ρ_o, s'écrit :

$g\ (m - V\rho_o) = mg\ (1 - \frac{\rho_o}{\rho})$ ou ρ est la densité de la particule et V son volume

A cette force s'opposent les forces de frottement proportionnelles à la vitesse de la particule et qui sont égales à $f\ (\frac{dx}{dt})$ où f est le coefficient de frottement de la loi de STOKES.

A l'équilibre les deux forces sont égales et la vitesse prend alors une valeur constante, ou vitesse limite qui s'exprime par la relation suivante :

$$mg\ (1 - \frac{\rho_o}{\rho}) = f\ (\frac{dx}{dt}) \qquad (1)$$

Dans le cas d'une accélération centrifuge où on a :

$g = \omega^2 r$ (ω étant la vitesse angulaire exprimée en radians par seconde et r la distance de la particule au centre de giration)
la relation (1) peut alors s'écrire :

$$m\ \omega^2\ r\ (1 - \frac{\rho_o}{\rho}) = f\ (\frac{dx}{dt})$$

expression plus connue sous la forme suivante :

$$\frac{m}{f}\ (1 - \frac{\rho_o}{\rho}) = (\frac{dx}{dt}) \cdot \frac{1}{\omega^2 r} = S \qquad (2)$$

où S est la constante de sédimentation qui s'exprime souvent en SVEDBERG (1 SVEDBERG = 10^{-13} S^{-1}).

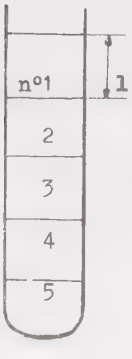
Si la particule est sphérique il est possible à partir de cette formulation et de la loi de STOKES ($f = 3\ \pi\ \eta\ d$) d'aboutir à une expression simple qui permet de définir le diamètre d des particules

$d^2 = \frac{18\ \eta\ S}{\rho_o - \rho}$ où η est la viscosité du milieu.

L'appareil que nous avons utilisé est une ultracentrifugeuse préparative qui peut engendrer des accélérations maximum de 200.000 fois celle de la pesanteur terrestre. Les essais d'ultracentrifugation se font sous vide dans des rotors à godets. Les tubes à centrifuger sont en polyéthylène.

III.3.2 - Résultats expérimentaux.

Après centrifugation on prélève dans les tubes à centrifuger cinq fractions de hauteur 1 égales entre elles (cf fig. ci-dessous). Les prélèvements se font avec des pipettes de Pasteur montées sur un dispositif à crémaillère, qui permet de faire varier les hauteurs des prélèvements.



On admet que le flux de matière qui quitte la fraction n°1 du tube à centrifuger est égale aux flux de matière entrant dans la dernière fraction (n°5). Ce qui suppose que la solution colloïdale est monodispersée et que toutes les particules se déplacent avec la même vitesse limite. En mesurant les concentrations initiales Co et les concentrations finales des fractions 1 et 5 (C_1 et C_5) on peut accéder à la vitesse moyenne $\bar{v}$ des particules par l'expression :

$$\frac{C_5 - C_1}{2\ Co} \times \frac{1}{t} = \bar{v} \qquad (3)$$

Les essais d'ultracentrifugation ont été effectués à des vitesses de 25.000 et 39.000 $T.mn^{-1}$ ce qui représente des forces centrifuges de 51 000 et 124 000g. Les temps de sédimentation varient de 2 à 7 heures selon les essais. Les mesures des variations de concentration se font par comptage du traceur $^{95}_{41}Nb$.

Après la centrifugation on constate que les profils de concentration dans les tubes à centrifuger sont assez particuliers. Les fractions 1 - 2 - 3 - 4 se sont appauvries d'une quantité très variable de particules de Nb, qui est sédimentée au fond du tube (fraction n°5). Les concentrations C_1, C_2, C_3 et C_4 sont très inférieures à Co. Elles peuvent être sensiblement égales entre elles ou encore croissantes de C_1 vers C_4 selon les essais. On note que la valeur de C_1 n'est jamais nulle.

En outre lorsqu'on accroît le temps de sédimentation ou le champ centrifuge, on s'aperçoit que la quantité de Nb ayant quitté la fraction n°1 n'est pas propportionnelle à ces paramètres.

Dans ces conditions nous verrons que les mesures de vitesse ainsi que le calcul des constantes de sédimentation par la méthode que nous avons utilisée n'ont pas en fait la signification quantitative escomptée. Nous avons cependant effectué ces calculs à l'aide de la formule (3) car ils seront un élément de comparaison des différents essais ; S sera alors appelée constante de sédimentation apparente.

Dans le tableau n° VI nous avons reporté les valeurs de S apparentes pour des acidités comprises entre 0,4 et 9 N et des concentrations en Nb de $0,86.10^{-5}$ et $4,3.10^{-5}$ M. Nous remarquons qu'il est impossible de relier la variation de S apparente à l'acidité des sols ou encore à la concentration de Nb.

Dans le tableau n° VII nous avons groupé différents essais de reproductibilité des mesures de sédimentation. Les concentrations en Nb et HNO_3 sont respectivement de $0,86.10^{-5}$ M et 3 N. Les mesures sont effectuées pour plusieurs préparations d'hydroxyde colloïdal de Nb et pour différentes conditions d'ultracentrifugation. Nous constatons que les valeurs apparentes de S ne sont absolument pas reproductibles et que la vitesse de déplacement des particules n'est pas proportionnelle au champ centrifuge.

TABLEAU N° VI

Variation de la constante de sédimentation apparente avec l'acidité et la concentration des sols de Nb.

- force centrifuge : 51 000 g
- temps de sédimentation : 4 H

Acidité des Sols (N)	Constante de sédimentation apparente . X 10^{-13} s^{-1}	
	Nb = $0,86.10^{-5}$M	Nb = $4,3.10^{-5}$ M
0,42 N	39	2,8
1	1,1	5,38 2,44 2,96
3	6,18) 2,43 (7,6) * 1,3 (	2,11 4,18 **
5	2,1 0,9	6,98 15 2,06
7	2,04 *	3,34
9	8,02	3,5

** $Nb=5,8 10^{-5}M$

* t = 5 H

TABLEAU N° VII

Essais de reproductibilité des mesures de la constante de sédimentation apparente

- HNO_3 3N
- Nb = 0,86 10^{-5}

Temps de sédimentation (heures)	Vitesse du rotor (tours.min^{-1})	Nombre de g	Vitesse moyenne des particules en cm.s^{-1}	Constante de sédimentation apparente S.x10^{-13} s^{-1}
2 H	25.000	51.000	7,1.10^{-5}	14,2
"	39.000	124.000	2,5.10^{-5}	2,05
"	"	"	2.10^{-5}	1,6
"	"	"	2.10^{-5}	1,64
5 H	25.000	51.000	3,09.10^{-5}	6,18
"	"	"	1,2.10^{-5}	2,43
"	"	"	3,8.10^{-5}	7,6
"	"	"	0,65.10^{-5}	1,3
"	39.000	124.000	2,27.10^{-5}	1,87
7H	"	"	4,52.10^{-5}	3,71

III.3.3 - Interprétation des résultats.

Nous avons supposé initialement que les sols de niobium étaient monodispersés. Le profil des concentrations dans les tubes à centrifuger correspondant à cette hypothèse devrait être un appauvrissement à la partie supérieure du tube (appauvrissement proportionnel au temps ou au champ centrifuge), puis une zone d'isoconcentration sensiblement égale à la concentration initiale et enfin au fond du tube, un accroissement de concentration équivalent d'ailleurs à l'appauvrissement de la partie supérieure.

En fait nous avons remarqué que les profils des sédimentations obtenus étaient très différents. La sédimentation des particules est souvent importante, ce qui conduit à un abaissement des concentrations dans les fractions hautes 1, 2, 3 et 4 des tubes à centrifuger. Cependant la concentration en C_1 n'est jamais nulle et l'accroissement de concentration au fond du tube est très supérieur à l'appauvrissement de la fraction 1. Ce qui montre qu'il existe dans les sols de Nb des particules ayant des vitesses limites de sédimentation très différentes et ipso facto que les solutions colloïdales d'hydroxydes de Nb sont très polydispersées. La mauvaise reproductibilité des essais indique par ailleurs que cette polydispersité varie beaucoup avec la préparation des sols.

Les vitesses moyennes, ainsi que les constantes de sédimentation que nous avons mesurées, n'ont donc aucune signification puisque les sols de Nb sont polydispersés. Les valeurs apparentes de S qui sont consignées dans les tableaux VI et VII sont très disparates et montrent que les sols sont très peu reproductibles quelle que soit l'acidité ou la concentration en Nb.

Nous remarquons enfin que les conditions expérimentales que nous avons utili-

sées ne sont certainement pas optimales mais la polydispersité des sols est telle qu'il est difficile d'obtenir des résultats plus complets avec cette méthode d'étude.

III.3.4 - Conclusion.

Les essais d'ultracentrifugation que nous avons effectués ont montré que les sols de Nb étaient très polydispersés et peu reproductibles. Ces caractéristiques se retrouvent en général dans la famille des colloïdes micellaires et plus particulièrement chez les hydroxydes colloïdaux [39].

Nous n'avons pas pu approcher les dimensions des particules par la méthode d'ultracentrifugation. Nous reviendrons ultérieurement sur ces déterminations en étudiant les sols par diffusion de la lumière. Auparavant nous allons examiner le comportement électrique de ces particules en utilisant l'électrophorèse sur support.

III.4 - Etude des sols de Nb par électrophorèse sur support.

III.4.1 - Principes généraux de l'électrophorèse sur support.

D'une manière générale le terme électrophorèse désigne un procédé d'étude et de séparation concernant les déplacements d'ions ou de particules chargées qui sont soumis à l'influence d'un champ électrique.

Depuis les travaux de KONINGS [44] en 1937 l'électrophorèse sur support a connu un développement important et les exemples d'application de cette méthode sont nombreux. Les dispositifs utilisés sont simples et son dits généralement *à chambre humide*. Mais ces appareils ne conviennent plus pour des solutions très conductrices de l'électricité où le passage du courant électrique provoque par effet joule un dégagement important de chaleur.

III.4.1.1 - Mobilité d'une particule [33 à 43] [45]

A une particule sphérique chargée soumise à un champ électrique $\vec{E}$ se déplaçant dans un milieu donné, on peut appliquer les lois de la mécanique classique. Si $\vec{v}$ est la vitesse de la particule la résistance à l'avancement est, selon la relation de STOKES

$\vec{R} = 6 \pi \eta r \vec{v}$ où η est la viscosité du milieu et r le rayon de la particule

Si la charge de cette particule est q, la force $\vec{f}$ qu'elle subit dans le champ $\vec{E}$ est représentée par

$$\vec{f} = q \vec{E}$$

En négligeant les interactions électrostatiques ainsi que les phénomènes parasites et en appelant m la masse de la particule l'équation du mouvement s'écrit :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + 6 \pi \eta r \frac{dx}{dt} = q E$$

On retrouve ainsi une équation différentielle du second ordre dont le résultat d'intégration donne :

$$v = \frac{q E}{6 \pi \eta r} \left(1 - e^{-\frac{1}{K} t}\right)$$

où $K = \frac{6 \pi \eta r}{m}$ représente la constante de temps qui est très petite ($< 10^{-14}$). La particule atteindre donc rapidement sa vitesse limite.

La mobilité (u) d'une particule est par définition sa vitesse en $cm.s^{-1}$ quand cette particule est soumise à un champ unitaire d'un $volt.cm^{-1}$. Elle se déduit de la relation précédente et s'écrit :

$$u = \frac{q}{6 \pi \eta r} = \frac{ze}{6 \pi \eta r}$$ (z est le nombre des charges de la particule et e la charge de l'électron).

La mobilité dépend donc du rayon de la particule, de sa charge et de la viscosité du milieu. Mais elle est aussi fonction de la force ionique de la solution, de la température du support, etc...

III.4.1.2. - Mobilité des systèmes colloïdaux [39] [45]

On conçoit généralement la micelle comme composée d'une partie inerte à laquelle est fixée une partie active qui lui confère ses propriétés. C'est en effet dans cette partie active que sa forme la charge du colloïde souvent par simple ionisation superficielle.

Cette conception conduit donc à considérer la partie active du colloïde comme un électrolyte vrai. La micelle est alors assimilée à un macro-ion dont la valence élevée est fonction du nombre de sites ionisés. Les propriétés générales des électrolytes ne pourront cependant pas s'appliquer avec précision aux milieux colloïdaux, qui ne se comportent évidemment pas comme des solutions d'ions simples. L'interprétation de la mobilité sera souvent délicate.

Le facteur fondamental qui règle la mobilité d'une particule dans un champ électrique est la densité de charge de telle sorte que deux particules de tailles différentes peuvent avoir des mobilités voisines. C'est ce que l'on constatera avec les colloïdes qui ont en général une mobilité peu différente de celles des ions simples. On remarquera aussi que la polydispersion d'un système colloïdal n'entraîne généralement pas des mobilités différentes des diverses particules qui composent le système.

III.4.1.3 - Appareillages utilisés.

Lorsque la quantité de chaleur dégagée par effet joule devient trop importante (électrophorèse haute tension, ou en milieu très conducteur) les appareils classiques d'électrophorèse dits à chambre humide ne sont plus suffisants et les résultats deviennent erronés. Il devient alors nécessaire d'évacuer cette chaleur afin de réduire le flux hydrodynamique ou encore d'empêcher la détérioration du support électrophorétique.

L'appareil que nous avons utilisé est inspiré de celui de GROSS [46] et CLANET [47] (cf. fig. n°3). Sa particularité essentielle étant le système de refroidissement du support par deux plaques réfrigérantes reliées à un groupe frigorifique. De plus un coussin pneumatique assure une pression uniforme sur le support, ce dernier étant entouré de deux bandes de téflon afin de diminuer l'évaporation de l'électrolyte.

III.4.2 - Mobilité des colloïdes du niobium.

La vitesse expérimentale des particules est en fait la somme de trois vitesses :

v expérimentale = v réelle ± v hydrodynamique ± v électro-osmotique

On considère généralement que la vitesse électro-osmotique est négligeable. Il suffira donc de mesurer la vitesse hydrodynamique qui est accessible par l'expérience, pour accéder aux vitesses réelles des particules.

Ces vitesses sont ensuite affectées d'un coefficient dit facteur de tortuosité qui ramène les mobilités sur support à celles que l'on obtiendrait dans le cas d'électrophorèse en phase liquide.

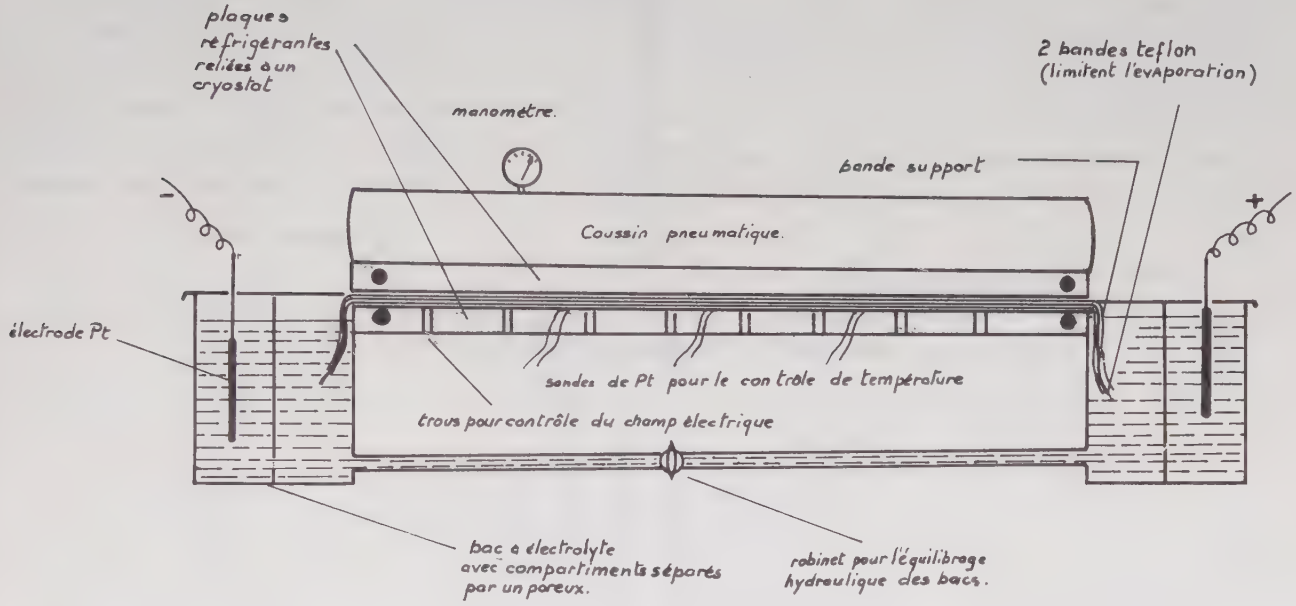


Fig. 3 - Appareil pour électrophorèse sur support

Nous avons regroupé en annexe les mesures de ces différents paramètres ainsi que les diverses mises au point nécessaires pour appliquer cette méthode aux milieux très conducteurs que sont les milieux nitriques.

Les mobilités que nous avons définies sont obtenues à 20° ± 2° dans un champ électrique de 4 $v.cm^{-1}$ et après des temps de migration de 2 heures.

Après avoir déterminé le sens de la charge des particules colloïdales de Nb, nous examinerons la reproductibilité des mobilités et ensuite nous aborderons l'évolution des mobilités avec les paramètres concentration en Nb et en acide nitrique des sols.

III.4.2.1 - Sens des déplacements des sols de niobium.

Lorsqu'on soumet les sols de niobium à l'électrophorèse sur support on constate que le niobium peut migrer vers la cathode (cataphorèse) ou que dans certaines conditions ses déplacements peuvent être nuls.

Ces déplacements correspondent à des sols positifs ou neutres. Mais nous verrons que les deux espèces peuvent coexister. En aucun cas dans les conditions de nos

expériences on observe une inversion de charge conduisant à des sols négatifs.

La figure n°4 montre un exemple d'électrophorégramme où coexistent les espèces neutres et positives.

III.4.2.2 - Reproductibilité des résultats sur la mobilité des sols positifs de Nb.

Nous avons mis en évidence par ultracentrifugation que les sols de Nb sont peu reproductibles, ce qui peut conduire à des mesures souvent aléatoires. Par consé-

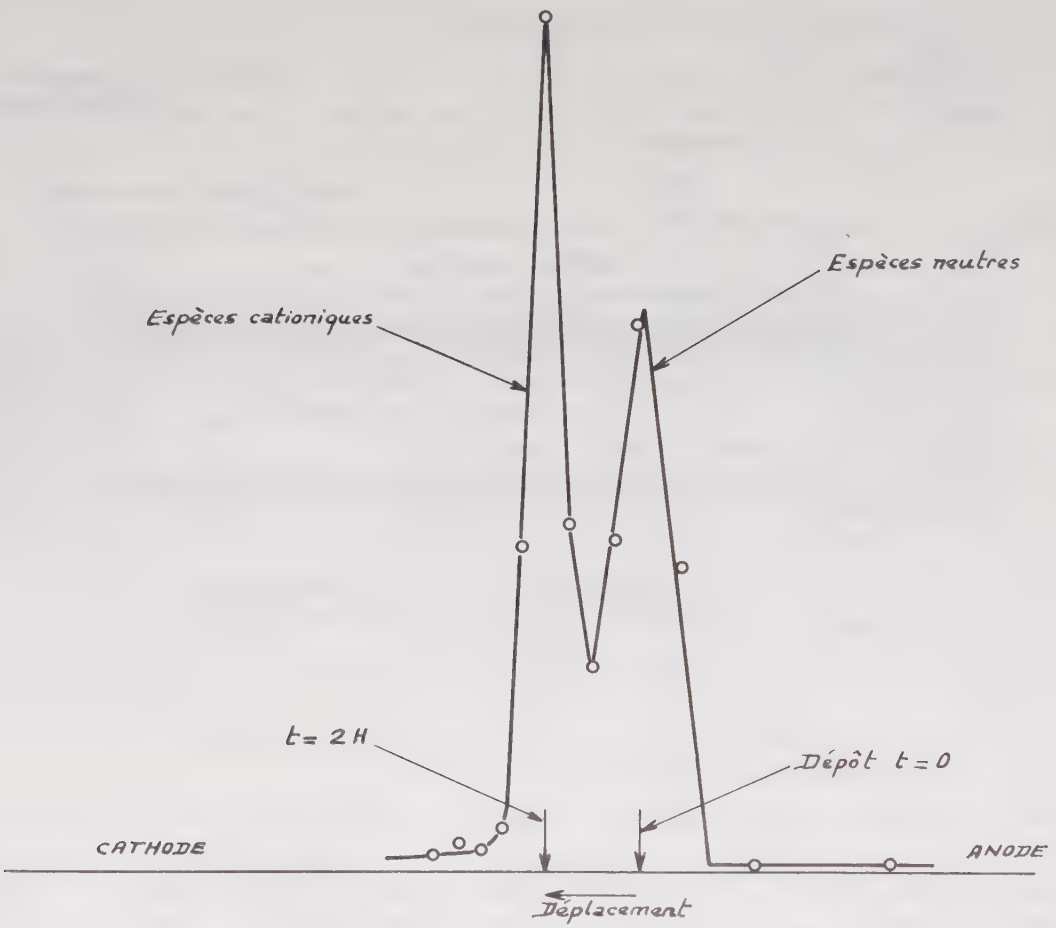


Fig. 4. - Electrophorégramme d'une solution colloïdale de Nb ou coexistent des espèces neutres et positives.

quent, avant d'aborder les domaines d'existence des particules neutres et positives nous allons examiner la précision et la reproductibilité des essais d'électrophorèse. Dans ce but nous avons vérifié en premier lieu qu'il y avait bien proportionalité des déplacements des hydrosols positifs de Nb avec le temps d'électrophorèse et la ddp aux bornes de la cellule d'électrophorèse. La figure n°5 montre que ces déplacements corrigés du flux hydrodynamique sont effectivement proportionnels à ces paramètres. Cependant on constate pour d'autres préparations que les déplacements enregistrés bien que toujours proportionnels au temps et à la ddp varient dans des proportions pouvant atteindre ± 30 %.

Bien qu'imparfaite il semble donc que la reproductibilité des mesures de mobilité est meilleure que celle des mesures de sédimentation. Les conditions de préparations des sols affectent beaucoup moins les densités de charge des particules colloïdales que leurs caractéristiques physiques (taille, polydispersité, etc...)

Toutefois, afin de limiter l'influence de la préparation sur les mobilités chaque expérience sera répétée plusieurs fois afin de déterminer une mobilité moyenne des hydroxydes colloïdaux de niobium.

III.4.2.3 - Influence de la concentration de HNO_3 et du Nb sur les mobilités.

Les nombreux essais d'électrophorèse que nous avons effectués font apparaître deux comportements différents des sols d'hydroxyde de Nb en milieu nitrique. Mais nous allons voir que la différence de ces comportements est en fait liée aux caractéristiques de la solution mère de niobate de potassium qui est utilisée pour la préparation des sols de niobium en milieu nitrique. Les deux types de comportement rencontrés sont les suivants :

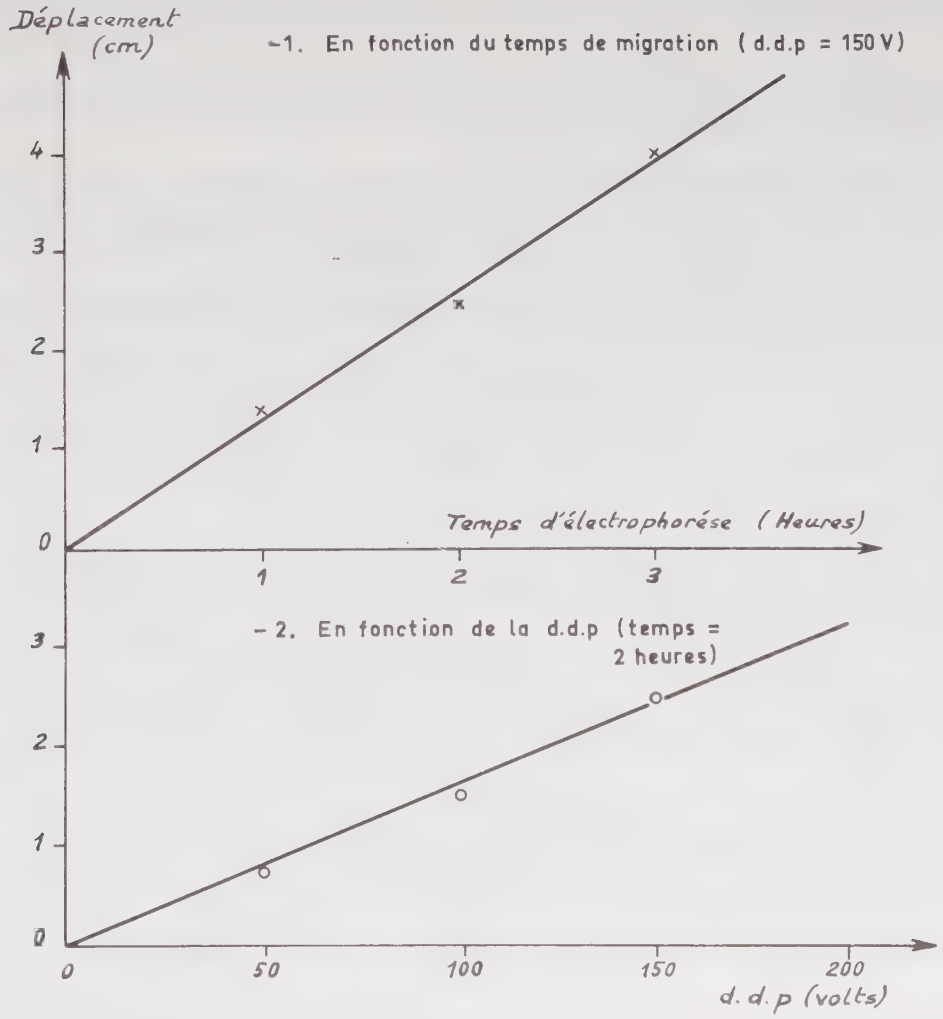


Fig. 5 - Déplacements des sols de Niobium en milieu HNO_3 4N (corrigés du flux hydrodynamique)

a) Premier type de comportement en utilisant des solutions mères de niobate de potassium brutes.

Après électromigration des sols on remarque que les espèces positives et neutres coexistent.

La proportion des deux espèces varie avec la concentration de Nb et l'acidité nitrique du milieu. La figure n°6 reproduit les variations des proportions des espèces positives en fonction de ces deux paramètres. La fraction relative de chacune des deux espèces est déterminée par intégration des pics de migration obtenus après l'électrophorèse (cf. fig. n°5). On remarque sur la figure n°6 que la proportion des micelles positives croît avec la concentration de HNO_3 jusqu'à $[H]^+$ 5 N pour devenir nulle (micelles neutres) à des acidités voisines de 8 N. La fraction de micelles positives croît avec la dilution des sols. Si bien que pour des concentrations de 10^{-5} M en Nb et HNO_3 5 N il n'y a plus que des espèces positives.

La figure n° 7 représente les mobilités moyennes des micelles positives obtenues en présence d'espèces neutres. On note que les mobilités sont aussi une fonction croissante de l'acidité jusqu'à $[H]^+$ 5-6 N. Au delà les mobilités diminuent pour devenir nulles au voisinage de 8 N. Il n'y a plus que des espèces neutres. Les mobilités des sols positifs varient peu avec la concentration en niobium des solutions.

b) Deuxième type de comportement observé en utilisant des solutions mères de niobate de potassium clarifiées.

En utilisant des solutions mères de niobate de potassium clarifiées par ultra-filtration pour préparer les sols nitriques de Nb on remarque l'absence totale des micelles neutres pour des acidités comprises entre 1 et 7 N. Ces micelles neutres apparaissent toutefois comme dans le premier cas pour des acidités inférieu-

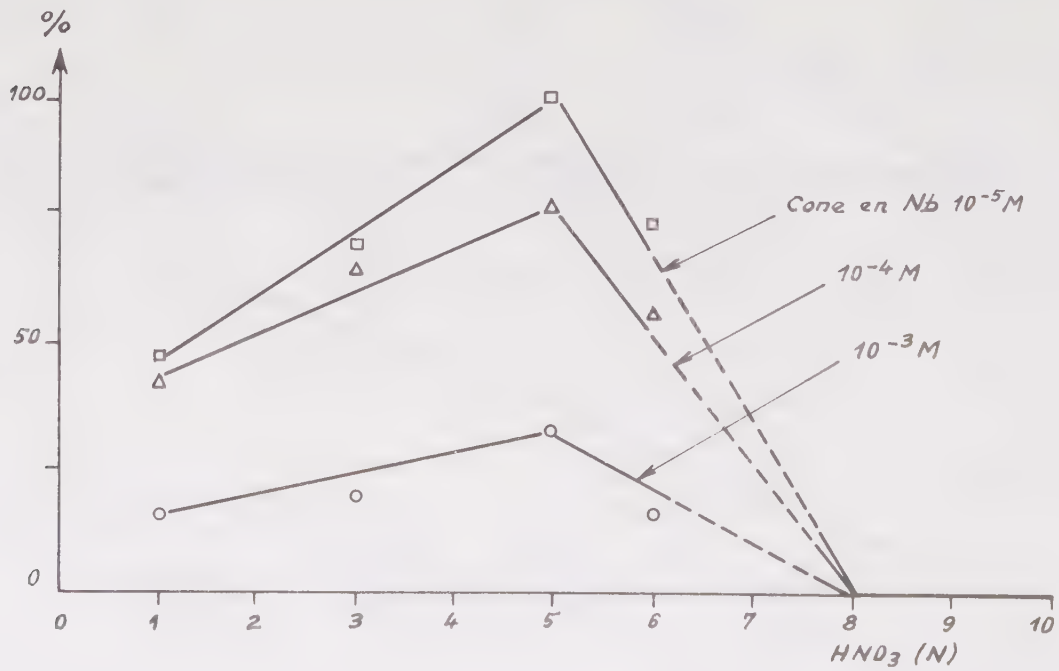


Fig. 6. - Variation de la proportion des particules positives avec l'acidité et la concentration en Nb des sols.

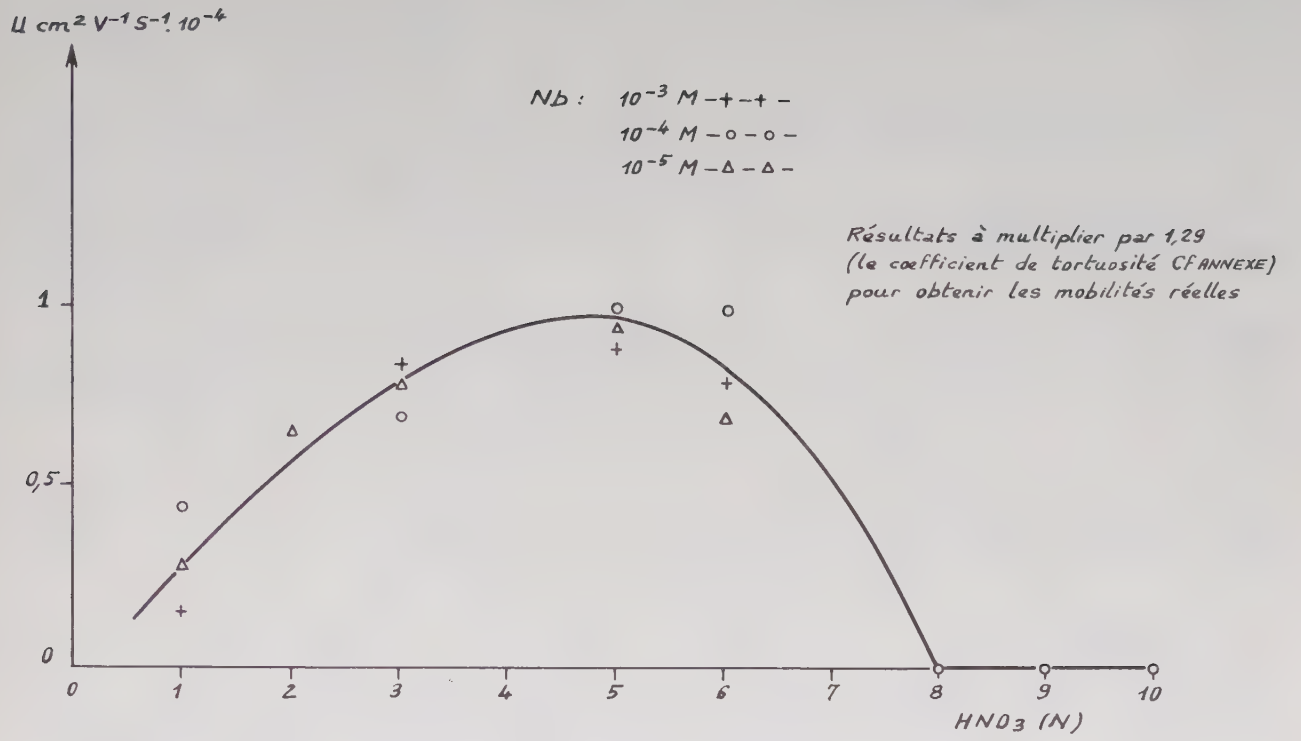


Fig. 7. - Mobilité moyenne des micelles de Nb en fonction de l'acidité et de la concentration des sols.

res à 1 N et supérieures à 7 N. La figure n° 8 qui représente les mobilités moyennes $\bar{u}$ pour des acidités comprises entre 0,4 et 10 N et une concentration en Nb des sols de 10^{-4} M, montre que $\bar{u}$ n'est pas constante. Elle croît jusqu'à $[H]^+$ 5 N, puis diminue pour devenir nulle à des acidités supérieures à 7 N. Des essais de contrôle indiquent qu'à priori la concentration de Nb (5.10^{-6} à 5.10^{-4} M) intervient peu sur ces mobilités.

La différence entre ces deux types de comportement semble donc liée aux caractéristiques de la solution mère de niobate de potassium qui a été ultrafiltrée dans le second cas et pas dans le premier. Nous pouvons donc attribuer l'existence des particules neutres observées simultanément avec les particules positives, à la présence initiale dans la solution mère de niobate de potassium, d'hydroxyde de niobium précipité et provenant de l'hydrolyse des hexaniobates selon le schéma suivant : [9]

hexaniobate → niobate 7/6 → métaniobate →
Nb_2O_5, x H_2O acide niobique précipité

Remarque.

Au cours de la préparation des solutions nitriques de niobium, on peut observer dans le cas d'une mauvaise dilution provoquant des surconcentrations locales, une opalescence des solutions (effet Tyndall) principalement à forte concentration (10^{-3} M) et aux acidités assez élevées. On remarque par électrophorèse qu'il y a

alors coexistence d'espèces positives et neutres même si la solution mère de niobate a été ultrafiltrée.

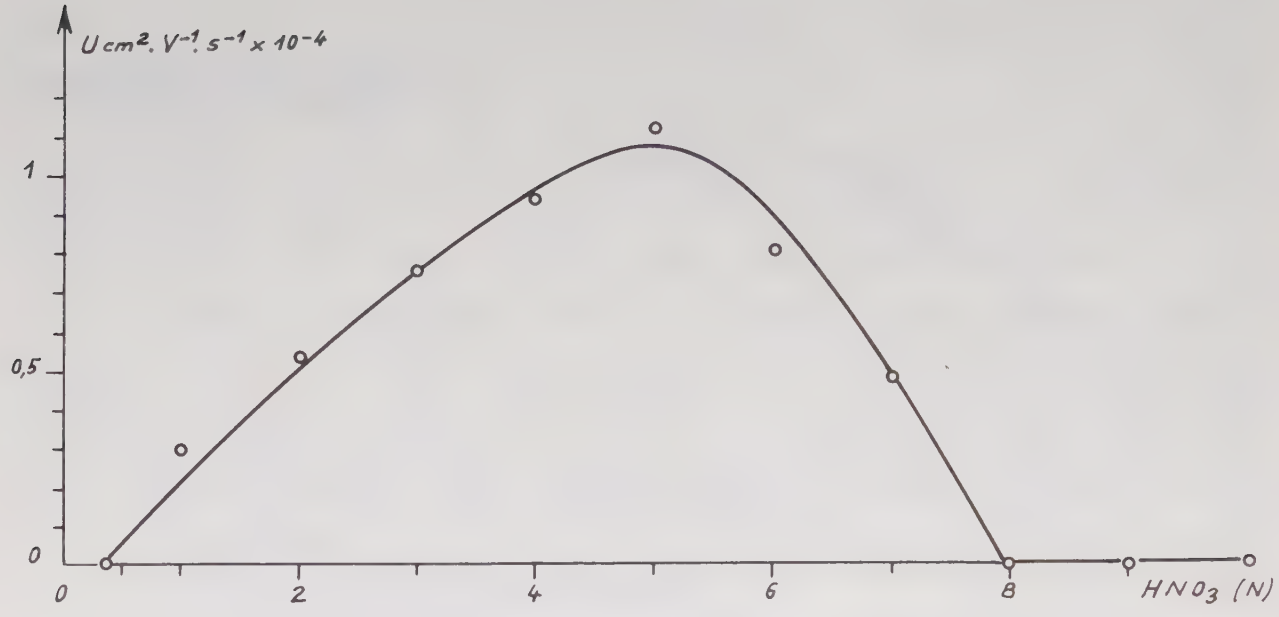


Fig. 8. - Evolution de la mobilité moyenne des sols positifs avec l'acidité nitrique (Nb 10^{-4} M).

III.4.2.4 - Vérification des résultats obtenus par électrophorèse à l'aide des résines échangeuses d'ions.

Les résines échangeuses d'ions ont souvent servi à l'étude du niobium en milieu nitrique (cf. tableau n°5, p.11). Nous avons tenté par cette méthode de confirmer les résultats que nous avons acquis par électrophorèse en ce qui concerne principalement le sens de la charge des sols et les domaines d'existence des particules neutres ou positives. Les essais de fixation ont été effectués sur lit de résine agité.

Conditions des essais.

Les résines utilisées sont du type acide fort pour les échangeurs cationiques (DOWEX 50 W) et base forte pour les échangeurs anioniques (DOWEX 1). Les résines sont préparées en les lavant préalablement et alternativement par un acide et une base. Elles sont ensuite rincées à l'eau et mise en contact (3 contacts) avec une solution d'acide nitrique à la concentration désirée pour l'essai de fixation.

La solution de niobium (20 cm^3 d'une solution 10^{-4} $M.l^{-1}$ et $[H]^+$ variable, préparée avec une solution de niobate de potassium ultrafiltrée) est agitée avec 5 cm^3 de résine traitée.

On suit la fixation du Nb en effectuant des prélèvements du surnageant à des intervalles de temps réguliers. La variation de concentration de Nb est décelée par comptage du traceur Nb^{95}_{41}.

Avec les résines anioniques (DOWEX 1) on n'observe pas de fixation sélective du niobium. Après les essais on remarque cependant une hétérogénéite des solutions due à la floculation des sols de niobium.

Par contre les essais réalisés avec les résines cationiques révèlent un comportement des sols de Nb assez identique à celui que nous avons obtenu par électrophorèse.

La figure n°9 représente les variations de la fraction de niobium non fixée sur la résine pour des acidités nitriques de 0,37 à 10 N. Ces courbes de fixation sont effectuées pour des temps de contact de 1, 2, 5, 30 minutes.

On voit sur ces courbes que l'existence des particules positive est maximum entre 1 et 7 N (fixation supérieure à 90 %) au-dessus et en dessous de ces valeurs la fixation devient rapidement inférieur à 50 % ce qui en l'absence d'espèces anioniques ne peut correspondre qu'à des espèces neutres.

La variation de la fixation dans le temps montre néanmoins une évolution lente des formes neutres vers des espèces positives, ceci principalement à basse acidité. Cette remarque tend à démontrer que pour des acidités inférieures à 1 N et supérieures à 7 N, il existe un équilibre entre les deux formes, qui est déplacé par la fixation des particules positives.

La comparaison des figures 8 et 9 permet de voir que les domaines d'existence des particules neutres et positives déterminées par électrophorèse et par fixation sur résine coïncident assez bien.

IV.3.2.5 - Interprétation des résultats et conclusion.

BABKO [36] a étudié la solubilité de l'hydroxyde de niobium à 18-20° dans l'acide nitrique. Il a d'autre part déterminé et caractérisé les espèces solubilisées. Nous avons reproduit sur la figure n°10 la courbe de solubilité qu'il a obtenue après des temps de solubilisation de trois semaines et pour des acidités maximum de 6 N. Nous remarquons que la zone isoélectrique (caractère amphotère de $Nb(OH)_5$) est située entre pH 7 et 1 N, au delà de ces limites la solubilité croît. Cet auteur a aussi montré que l'hydroxyde solubilisé se dissociait selon la réaction suivante :

$$Nb(OH)_5 + m[H]^+ \rightleftarrows [Nb(OH)_{5-m}]^{m+} + m\ H_2O$$

où m ne serait qu'égal à un en l'absence d'un complexant fort et en supposant la présence exclusive de formes monomères du Nb. Cette dissociation conduit donc à la formation de $[Nb(OH)_4]^+$ dont la quantité est directement proportionnelle à la concentration de HNO_3 en solution.

Si l'on compare ces résultats aux mobilités mesurées précédemment (cf. fig. N° 8), on note que les mobilités nulles en dessous de 1 N coïncident avec la zone isolectrique de Babko.

Il semble par ailleurs que l'accroissement linéaire de la mobilité jusqu'à $[H]^+$ 5-6 N qui apparaît sur la figure n°8, soit dû à une augmentation du nombre des sites ionisés à la surface des granules puisque la taille des micelles reste constante (voir § n° III.5 sur la mesure des tailles des micelles par microscope élec-

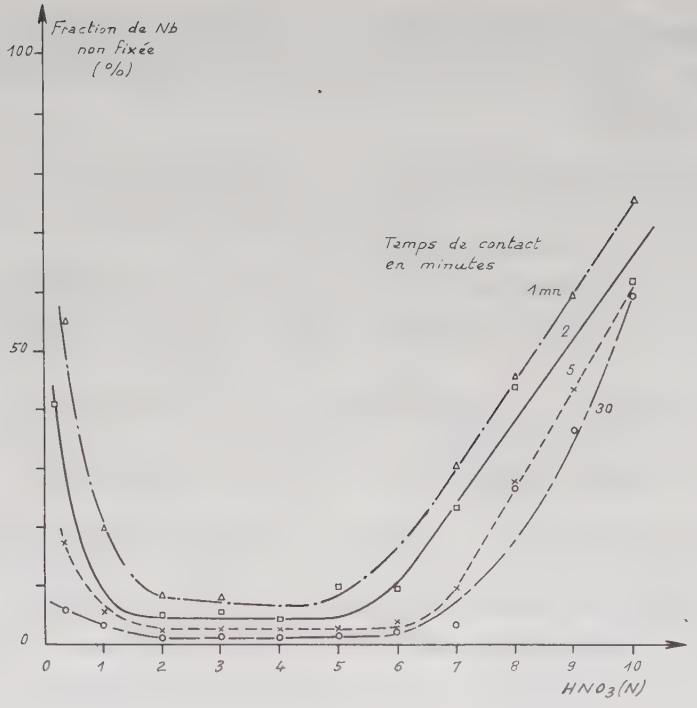


Fig. 9. - Variation de la fraction de Nb inextraite par des résines cations (Dowex 50 w) en fonction de l'acidité des sols et du temps de contact.

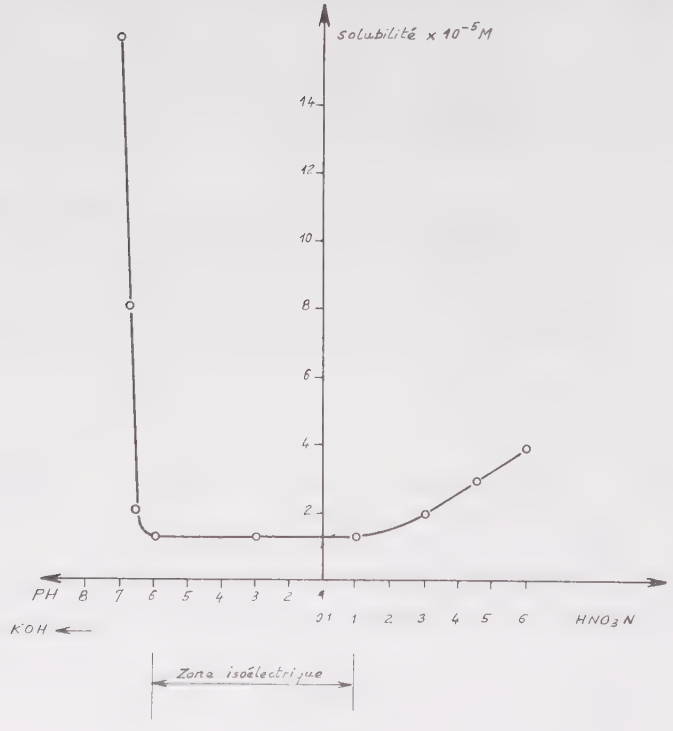


Fig. 10. - Solubilité de l'hydroxyde de niobium (18-20°) d'après BABKO [36]

tronique).

Cette augmentation de densité de charge peut correspondre à la dissociation de $Nb(OH)_5$ colloïdal en $[Nb(OH)_4]^+$ indiquée par Babko et qui s'effectuerait à la superficie des micelles.

Ce mécanisme d'ionisation pourrait également expliquer le comportement des sols de niobium obtenus avec des solutions mères de niobate de potassium contenant initialement des particules d'hydroxyde. Ce dernier s'ioniserait avec la dilution des sols et l'acidité du milieu pour ne plus donner que des particules positives, de densité charge identique aux micelles positives pour des concentrations de $Nb \leqslant 10^{-5}$ M et des acidités de 5 N.

Au delà de 6 N la diminution des mobilités, qui deviennent nulles aux acidités supérieures à 7 N peut être interprétée comme une neutralisation des groupes ionisés par les ions $[NO_3]^-$ selon la réaction suivante :

$$[Nb(OH)_4]^+ + [NO_3]^- \rightleftarrows [Nb(OH)_4\ NO_3]$$

Babko ayant limité son étude de solubilité aux milieux nitriques d'acidité maximum de 6 N, nous n'avons pas de ce côté des données expérimentales qui puissent étayer cette hypothèse. Pourtant nous verrons par microscopie électronique que le processus d'évolution vers les formes neutres peut être retenu.

En résumé, les faits marquants que nous venons de révéler par électrophorèse sur support sont les suivants :

1° - La reproductibilité des mesures des mobilités bien qu'imparfaite est meilleure que celle des mesures de sédimentation que nous avons effectuées auparavant. Les conditions de préparation des sols interviennent certainement sur les caractéristiques physiques des particules (taille, polydispersité...) mais elles influencent beaucoup moins les densités de charge des micelles que leur dimension.

2° - L'existence de particules positives pour des acidités comprises entre 1 et 7 N, dont la charge positive peut être attribuée principalement à l'ionisation superficielle de $Nb(OH)_5$ colloïdal en $[Nb(OH)_4]^+$ et ipso facto à l'accroissement de la densité de charge qui serait maximum au voisinage de 5 N.

3° - Pour des acidités inférieures à 1 N, les mobilités sont nulles ainsi qu'au delà de 7 N, ce qui correspond respectivement à la zone isoélectrique de l'hydroxyde de Nb déterminée par Babko et à la formation de micelles neutres par neutralisation des sites ionisés par les ions $[NO_3]^-$ à forte acidité et formation possible d'un complexe superficiel du type $[Nb(OH)_4NO_3]$.

III.5 - Etude des sols de niobium par diffusion de la lumière.

III.5.1 - Principes de la diffusion de la lumière [43 - 48 à 52]

L'étude de la lumière diffusée par des solutions colloïdales permet généralement d'accéder aux caractéristiques des particules (taille, forme, poids moléculaire, etc...). Cette méthode est intéressante car elle perturbe peu les systèmes colloïdaux et elle est relativement simple à mettre en oeuvre. Cependant la formulation en est généralement complexe et dans le cas des sols électrolytiques l'interprétation des mesures peut être délicate.

Rappels théoriques.

Une particule atteinte par un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde λ diffuse la lumière dans toutes les directions.

Dans une solutions idéale on est en diffusion de RAYLEIGH lorsque la particule a une dimension inférieure à $\lambda/20$. Dans ces conditions la valeur de l'intensité de la lumière diffusée aux différents angles θ est symétrique par rapport à l'angle particulier θ 90° et par rapport à la direction du faisceau incident.

Il n'en est plus de même lorsque les particules ont des dimensions voisines de celle de λ, car chaque particule ne peut plus être considérée comme un centre unique de diffusion. Il y a alors diffusions multiples (diffusion de DEBYE) et apparition d'une dissymétrie par rapport à l'angle θ provenant des interférences lumineuses destructives par déphasage de la lumière. Ces interférences augmentent avec l'angle θ mais sont nulles pour l'angle $\theta = 0°$.

En diffusion de RAYLEIGH la différence ($\Delta I\ \theta$) entre l'intensité diffusée $I\ \theta$ par la solution contenant les particules et I_0 celle diffusée par le solvant pur à l'angle θ s'exprime par la différence des rapports de RAYLEIGH ($\Delta\ R\ \theta$) qui s'écrit :

$$\Delta R_\theta = \frac{2\ \pi^2}{N_A\ \lambda_0^4}\ n^2\ \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot Mc(1+\cos^2\theta) = kMc(1+\cos^2\theta) \qquad (1)$$

$$\text{ou } \Delta R_\theta = \frac{\Delta I_\theta\ l^2}{Io}$$

avec l = la distance entre la particule et le point de mesure de I

N_A = le nombre d'avogadro

λ_o = la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide

n = l'indice de réfraction de la solution à la longueur d'onde

M = le poids moléculaire du soluté

c = la concentration du soluté en g/cm^3

$\left(\frac{dn}{dc}\right)$ = le gradient d'indice de réfraction solution - solvant pur

Cette formulation permet de voir qu'il y a proportionnalité entre l'excès de diffusion (ΔR_θ) et le poids moléculaire du soluté.

Avec des solutions réelles (non idéales) où il peut y avoir des interactions importantes entre le soluté et le solvant on introduit un viriel caractérisant ces interactions, soit

$$\frac{Kc(1 + \cos^2\theta)}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + 2\ Ac + \ldots$$

où A est le second terme du viriel

M sera donc obtenu par extrapolation à concentration nulle de plusieurs mesures ($\Delta\ R_\theta$) faites pour plusieurs concentrations.

Pour des grosses particules (diffusion de DEBYE) nous avons vu que les interférences lumineuses sont nulles pour l'angle $\theta°$. M sera donc accessible par l'expérience mais en procédant cependant à une double extrapolation, à concentration nulle et à angle nul. L'équation (1) s'écrit alors :

$$\left[\frac{Kc\ (1 + \cos^2\theta)}{\Delta\ R\theta}\right]_{\substack{c \to 0 \\ \theta \to 0}} = \frac{1}{M} \qquad (2)$$

Loin d'être un inconvénient la dissymétrie introduite par les grosses particules permet d'obtenir des renseignements sur leurs formes et leurs tailles. On définit ainsi le facteur de diffusion $P_{(\theta)}$ qui est déterminé par :

$$P_{(\theta)} = \frac{\text{intensité diffusée par une grosse particule}}{\text{intensité diffusée en l'absence d'interférence}} =$$

$$\frac{\Delta R_\theta}{\Delta R_\theta} = 0° \qquad (3)$$

L'expression mathématique de $P_{(\theta)}$ est en fait une somme double correspondant à l'intégration dans l'espace de tous les centres diffusants d'une même particule et dont les premiers termes du développement limité sont :

$$\lim_{\theta \longrightarrow 0} \text{de } P_\theta = 1 - \frac{h^2 r^2}{3}$$

avec

$$h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

et où r^2 est égal au carré du rayon de giration moyen des particules $\bar{r}^2_G$

Dans la pratique on considère la fonction inverse $P^{-1}_{(\theta)}$ que l'on obtient directement par le traitement classique des résultats expérimentaux :

$$\lim \text{ de } P^{-1}_\theta = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \bar{r}^2_G \sin^2 \frac{\theta}{2} \qquad (4)$$

et on note que la pente de cette fonction $P^{-1}_{\theta \to o°} = f(\sin^2 \frac{\theta}{2})$ est proportionnelle au carré du rayon de giration moyen des particules.

Cette fonction a été d'ailleurs calculée et modélisée pour des particules de forme diverses (sphère, batonnet, chaînes macromoléculaires en pelote, etc...) Par comparaison à ces modèles on peut donc en plus de r^2_G, déterminer la forme des particules. Il existe en outre des relations simples qui relient les dimensions réelles des particules aux rayons de giration.

L'étude du coefficient de dissymétrie Z qui est défini par le rapport des intensités dans les directions 45° et 135°

$$Z = \frac{\Delta I45°}{\Delta I135°} = \frac{\Delta R45°}{\Delta R135°}$$

qui est très supérieur à 1 en diffusion de DEBYE peut aussi permettre d'accéder aux formes et aux tailles des particules mais là encore on doit considérer Z le coefficient de dissymétrie intrinsèque obtenu par extrapolation à concentration nulle. L'évolution de Z avec les paramètres PH, température, etc... met souvent en évidence des phénomènes tels que des changements de forme, de structure ou encore d'agrégation.

III.5.2 - Approche des dimensions des particules colloïdales d'hydoxyde de Nb.

III.5.2.1 - Méthodologie utilisée et exploitation des résultats par la méthode graphique de ZIMM

Afin de ne pas perturber les mesures par des diffusions parasites il est nécessaire de dépoussiérer les solutions. Nous avons donc ultrafiltré sous pression

les différents réactifs (solutions d'acide nitrique et solutions de niobate de potassium) mais cette opération est particulièrement délicate avec des phases aqueuses [50]. Les meilleurs résultats sont obtenus en recyclant plusieurs fois les réactifs sur l'ultrafiltre (porosité 10 nm).

A l'aide de ces solutions très propres on prépare ensuite une première solution nitrique d'hydroxyde colloïdal à la concentration c en Nb. Puis par dilution dans HNO_3 de concentration identique à la première solution, on obtient les concentrations $\frac{3C}{4}$, $\frac{C}{2}$, $\frac{C}{4}$. Ces opérations seront répétées à chaque fois pour une nouvelle acidité.

L'appareil que nous avons utilisé est un photo-gonio- diffusomètre SOFICA 42 000 dont le faisceau incident est constitué par une lumière monochromatique de longueur d'onde λ égale à 546 nm. Les intensités de la lumière diffusée sont mesurées pour des angles compris entre 30° et 150° et ce pour chacune des quatre solutions de concentration différente ainsi que pour le solvant pur (HNO_3 de concentration variable).

Les valeurs des I_θ observées sont des mesures relatives exprimées par rapport à une solution étalon de benzène dont le facteur de Rayleigh est parfaitement connu.

D'après les relations (2) et (3) que nous avons vu précédemment il vient :

$$P_{(\theta)}^{-1} = \left[\frac{C\ (1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R_\theta} \right] \times K\,M$$

Après calibration de l'appareil par le benzène et différentes corrections cette expression s'écrit encore :

$$P_{(\theta)}^{-1} = \left[\frac{C\ (1 + \cos^2 \theta)}{(I_\theta - Io_\theta)\ \sin \theta} \right] \times K'M \qquad (5)$$

où K' est une constante qui caractérise la solution et l'appareil et qui est égale à :

$$\left[\frac{2\pi}{N_A\ \lambda_o^4} \cdot \frac{I\ \text{benzène}\ 90°}{R\ \text{benzène}\ 90°} \cdot n^2_{\text{Benzène}} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \right]$$

(sin θ est la correction du volume diffusant en fonction de l'angle θ).

(le terme $\left[\frac{C\ (1 + \cos^2 \theta}{(I_\theta - Io_\theta)\ \sin \theta} \right]$ est la grandeur expérimentale)

Exploitation graphique des résultats par la méthode ZIMM.

Zimm a proposé de porter sur un même diagramme les variations avec la concentration et avec $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ de la grandeur $\left[\frac{C\ (1 + \cos^2 \theta}{(I_\theta - Io_\theta)\ \sin \theta}\right]$ afin de pouvoir procéder à la double extrapolation C = 0 et θ = 0 et de déterminer ipso facto les caractéristiques des particules.

Pour cela il suffit de considérer sur l'axe des abcisses la variable $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ + kc où k est une constante arbitraire telle que les deux termes soient du même ordre de grandeur. Le diagramme ainsi obtenu a l'aspect d'une grille (cf. ex.

fig. n° 11 a) à partir de laquelle les résultats peuvent être extrapolés simultanément

- à angle nul, le long des lignes d'isoconcentration
- à concentration nulle le long des lignes à angle constant.

Ces deux courbes C = O et $\theta° = 0$ se rencontrent sur l'axe $\left[\frac{C\ (1 + \cos^2 \theta)}{(I_\theta - Io_\theta)\ \sin \theta}\right]$ en un point P et le segment $\overline{OP}$ est inversement proportionnel à M.

La pente de la courbe à angle nul en fonction de C donne le second terme du viriel, qui est en fait une évaluation de l'idéalité du système solvant-soluté.

La courbe à concentration nulle en fonction de $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ donne

$$\lim_{\theta \to 0} \text{ de } P_\theta^{-1} = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2}\ r_G^2\ \sin^2\ \frac{\theta}{2}$$

dont la pente est proportionnelle à $\bar{r}_G^2$ et dont l'allure peut éventuellement donner des indications sur la forme des particules.

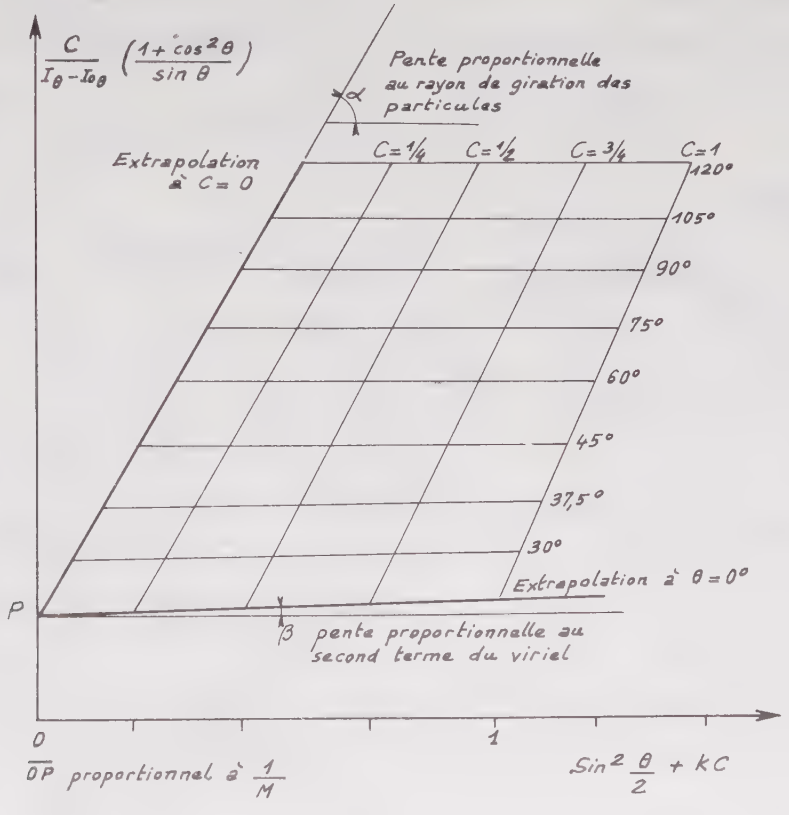


Fig. 11.a. - Diagramme de ZIMM théorique.

III.5.2.2 - Résultats expérimentaux.

La lumière diffusée par les sols de Nb est importante et la dissymétrie Z est toujours supérieure à 1. Nous sommes donc bien dans les conditions de diffusion de DEBYE qui correspondent à des particules de dimension supérieure à $\lambda/20$ (soit $\geqslant$ 27 nm).

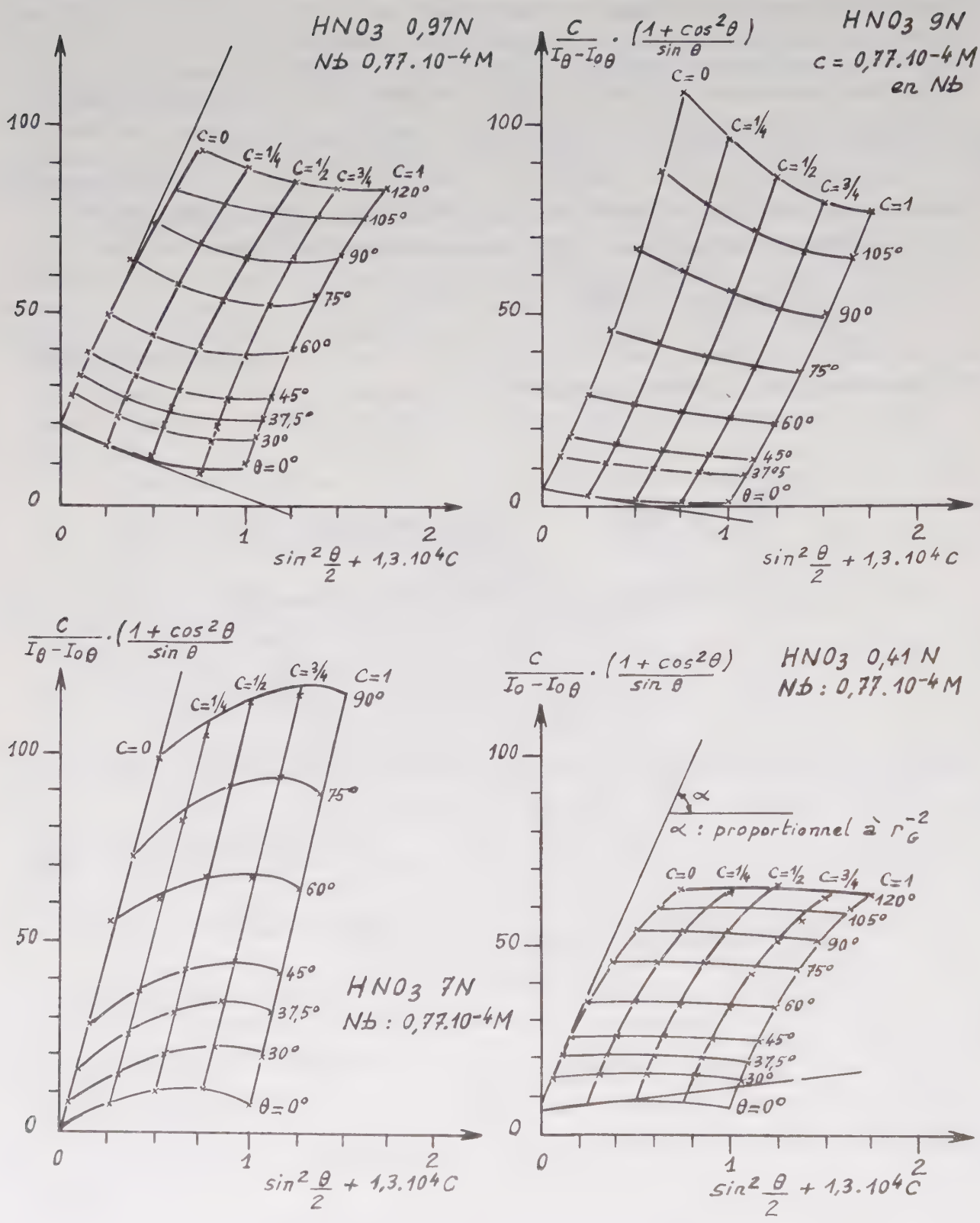


Fig.11.b. - Exemples de diagrammes de ZIMM obtenus avec des sols de Niobium.

Si la dissymétrie est à peu près constante pour des solutions identiques, il n'en est pas de même pour les valeurs des intensités de lumière diffusée qui varient d'une préparation à une autre. Nous avons déjà remarqué la mauvaise reproductibilité des sols que ce soit par électrophorèse ou par ultracentrifugation.

La figure 11 b représente quelques exemples des diagrammes de Zimm que nous avons obtenus avec des solutions de concentration initiale 0,77 10^{-4}M en Nb et plusieurs acidités nitriques. Nous pouvons remarquer que ces faisceaux sont assez *distordus*, ce qui indique que les interactions solvant-particule sont importantes ou que la dilution des sols provoque un changement des tailles des particules. Nous noterons aussi que dans certains cas les mesures sont inexploitables graphiquement.

Les lignes d'extrapolation à concentration nulle qui représentent les fonctions P_θ^{-1} ne sont pas toujours linéaires, ce qui correspond théoriquement à une polydispersion des sols d'hydroxyde de niobium.

Sur la figure n°12 nous avons regroupé les variations des fonctions P_θ^{-1} = f ($\sin^2 \frac{\theta}{2}$) pour des acidités comprises entre 0,4 et 9 N et une concentration en Nb variant de 0,19 à 0,77.10^{-4} M.

La pente à l'origine de ces fonctions est, rappelons-le, liée au rayon de giration r_G^2 des particules par l'expression :

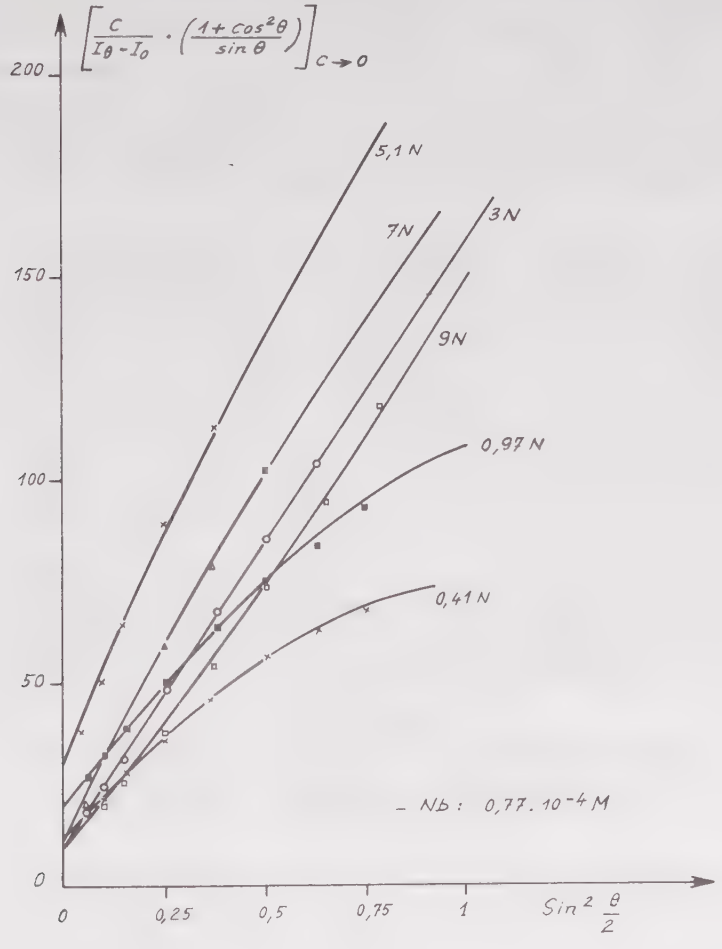


Fig. 12. $P_\theta^{-1} = f\ (\sin^2 \frac{\theta}{2})$

$$\lim_{\theta \to o} \text{de } P_\theta^{-1} = 1 + \frac{16\,\pi^2}{3\,\lambda^2}\, r_G^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

où $\lambda = \frac{\lambda_o}{n}$ (λ_o est égal à 546 nm) et n est l'indice de refraction des sols.

En estimant la pente minimum de P_θ^{-1} lorsque cette fonction n'est pas linéaire on peut obtenir le rayon de giration minimum qui donne une idée de la polydispersité des sols.

Dans le tableau n° VIII nous donnons les valeurs des différents paramètres nécessaires aux calculs des rayons de giration ainsi que les valeurs calculées de ceux-ci pour différentes acidités et des concentrations de 0,77 10^{-4} M en Nb.

Nous constatons aux vues de ces résultats que ces rayons de giration ont des valeurs assez élevées et qu'aux faibles acidités (< 3 N) leurs valeurs moyennes sont voisines de 140 nm ce qui est sensiblement inférieur aux rayons des particules formées à des acidités plus fortes dont la valeur moyenne se situe vers 200 nm.

Nous noterons qu'à faible acidité (0,4 et 0,97 N) P_θ^{-1} n'est pas linéaire, ce qui permet de calculer un rayon de giration minimum de valeur moyenne 83 nm (cf. tableau VIII).

III.5.2.3 - Interprétation des résultats.

Bien que les mesures ne soient généralement pas reproductibles l'allure des fonctions P_θ^{-1} reste à peu près identique à ceux de la figure n°12. Nous pouvons donc, à partir des rayons de giration que nous venons de déterminer, approcher les dimensions caractéristiques des micelles ou des agrégats d'hydroxyde de Nb. Pour cela, comme nous l'avons vu dans l'introduction théorique sur la diffusion de la lumière, il est nécessaire de faire une hypothèse sur la forme des particules.

Acidité des sols	Indice de réfraction n à 25°±1	Longueur d'onde dans le milieu d'indice n $\lambda = \frac{546}{n}$ nm	Valeur du terme $\frac{16\,\pi^2}{\lambda^2}$	Pente de la fonction P_θ^{-1} à l'origine	Pente de la fonction P_θ^{-1} minimum	Rayon de giration $\sqrt{r_G^2}$ en nm	$\bar{r}$ (nm) pour des particules en pelote	R (nm) pour des particules sphériques	Valeur relative du second terme du viriel
0,42 N	1,3353	408,9	31,48 10^{-7}	6,9	2,05	148 80	362 197,6	191 104,2	0 à -0,1
0,97 N	1,3395	407,6	31,68 10^{-7}	6	2,14	137,6 87	337 213,2	177,6 112,3	- 0,875
3 N	1,3548	403	32,4 10^{-7}	15	-	215,2	527	277,8	+ 6
5,1	1,3684	399	33,06210-7	14	-	205,8	504	265,7	+0,6à+1
7,01	1,3796	395,8	33,6 10^{-7}	14,7	-	209	512,3	269,8	+ 6
9 N	1,3886	393,2	34,04 10^{-7}	13,4	-	198,4	486	256	- 1,6

TABLEAU VIII

-Détermination des rayons de giration des particules d'hydroxyde de Nb pour différentes acidités (Nb : 0,77 10^{-4} M)

La microscopie électronique comme nous le verrons ultérieurement va nous montrer que les formes des particules les plus probables sont certainement la sphère ou la pelote statistique. Dans ces conditions, à partir des rayons de giration, nous pouvons calculer les dimensions réelles des particules à partir des expressions suivantes, issues des modélisations classiques [48 à 52]

$r_G^2 = \frac{3\,R^2}{5}$ pour une particule sphérique de rayon R

$r_G^2 = \frac{\bar{r}^2}{6}$ pour une chaîne macromoléculaire en pelote de distance quadratique moyenne $\bar{r}^2$ entre les deux extrémités de la chaîne.

Les valeurs calculées de R et $\bar{r}$ sont indiquées dans le tableau n°8 (page 36). Elles permettent de voir que les particules colloïdales de niobium ont des dimensions voisines de la longueur d'onde de la lumière utilisée (546 nm). Les valeurs moyennes qui en ressortent, en fonction de l'acidité et du modèle de forme de particule choisi, sont regroupées dans le tableau n° IX.

ACIDITE DES SOLS	FORME DES PARTICULES	
	Assimilée à une sphère de rayon R	Assimilée à une pelote statistique de distance $\bar{r}$ entre les extrémités
H^+ = 0,4 et 0,97 N	R = 185 nm R mini = 108 nm	$\bar{r}$ = 350 nm $\bar{r}$ mini = 205 nm
H^+ de 3 N à 9 N	R = 267 nm	$\bar{r}$ = 507 nm

TABLEAU IX

Bien que l'acidité semble avoir une légère influence sur la taille des particules l'ordre de grandeur reste identique pour des acidités comprises entre 0,4 et 9 N et une concentration de $0{,}77.10^{-4}$ M en niobium.

Toutefois nous préciserons que si les sols sont très polydispersés, la lumière diffusée est principalement influencée par les grosses particules. Il est donc vraisemblable que les dimensions que nous venons de définir correspondent aux dimensions des particules les plus grosses.

Aux faibles acidités nous avons remarqué que P_θ^{-1} n'était pas linéaire, ce qui nous a permis de calculer, à partir de la pente minimum de P_θ^{-1} un rayon de giration minimum et des dimensions plus petites des particules (cf. tableau IX). C'est un indice de polydispersité des sols de Nb. Cependant nous verrons par microscopie électronique que cette estimation de la polydispersion des sols est peu significative d'autant qu'elle n'apparaîtrait qu'aux faibles acidités puisqu'à forte acidité P_θ^{-1} est à peu près linéaire. Néanmoins il semble que cette mesure de polydispersité confirme une diminution sensible des tailles des particules et par conséquent une diminution de l'agrégation micellaire.

Dans la dernière colonne du tableau VIII nous avons reporté les valeurs relatives du second terme du viriel qui est obtenu par la mesure des pentes des lignes d'extrapolation à angle nul des diagrammes de Zimm. Ce second terme du viriel traduit en fait les interférences solvant-particule qui existent dans une solution colloïdale. Il peut prendre des valeurs négatives principalement lorsqu'il y a peu ou pas d'affinité entre le solvant et les particules colloïdales [48]. Nous remarquons que ces valeurs sont positives pour des acidités comprises entre 3 et 7 N et qu'en dehors de ces limites elles sont nulles ou négatives. Si nous rapprochons

ces résultats des mobilités électrophorétiques que nous avons défini précédemment, nous remarquons que le second terme du viriel est négatif ou nul lorsque les particules sont neutres ou faiblement chargées. L'incompatibilité du solvant et du soluté serait donc maximale pour ces acidités, ce qui tend à démontrer le caractère hydrophobe des agrégats d'hydroxyde de Nb lorsque leurs charges sont faibles ou nulles.

La détermination du poids moléculaire à partir des mesures de diffusion de la lumière nécessite la mesure exacte de la variation d'indice de réfraction (n) des solutions avec leur concentration. Lorsqu'on effectue ces mesures d'indices sur des sols de Nb (c = 10^{-4} à 10^{-5} M) à l'aide d'un réfractomètre classique, on voit que $\frac{dn}{dc}$ est très faible (< 0,001 $cm^3.g^{-1}$) et qu'il ne peut pas être déterminé avec une précision suffisante pour accéder au poids moléculaire moyen des particules.

La détermination du poids moléculaire des sols considérés n'aurait de toute manière pas une grande signification puisque les particules ne sont pas reproductibles et conduisent à des résultats généralement aléatoires [39 - 50].

III.5.3 - Etude de la stabilité des sols de niobium par diffusion de la lumière.

III.5.3.1 - Variation de la dissymétrie Z avec l'acidité des sols.

La dissymétrie $Z = \frac{\Delta I_{45°}}{\Delta I_{135°}}$ est, comme nous l'avons vu dans les généralités fortement influencée par la taille des particules.

La figure n°13 reproduit la variation de Z avec l'acidité des sols pour des solutions de Nb 0,77.10^{-4} M et 1,55.10^{-4} M.

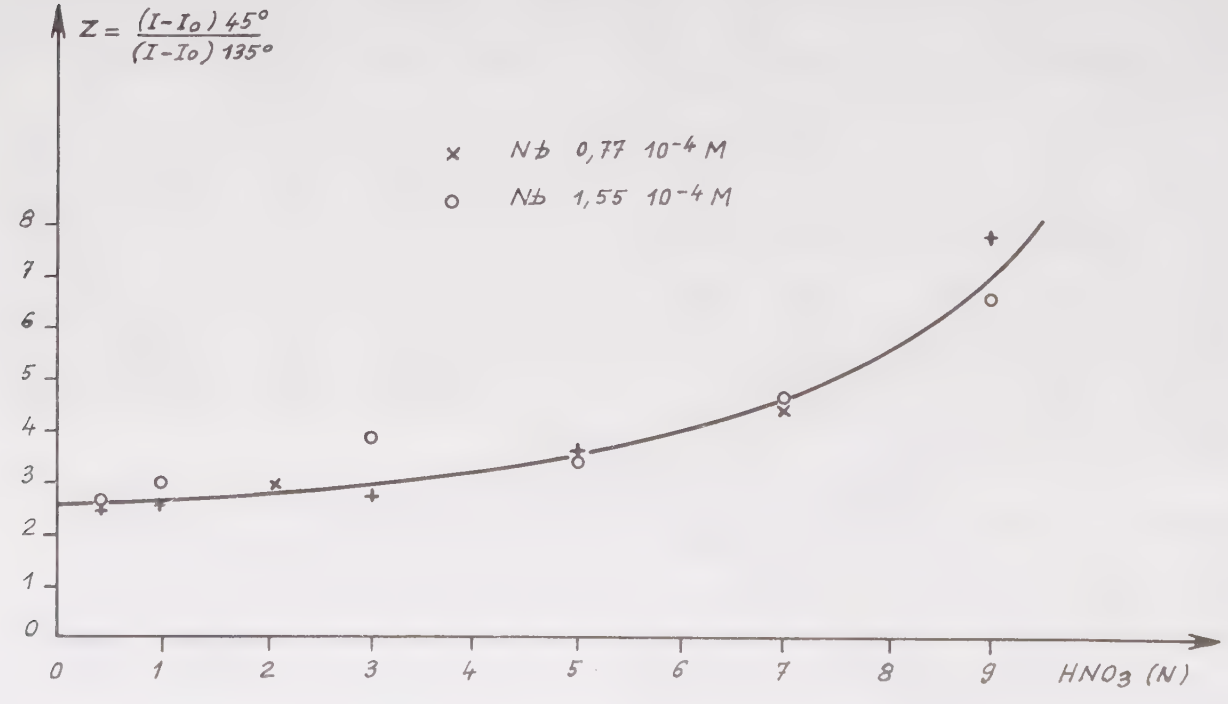


Fig. 13. - Dissymétrie Z en fonction de l'acidité des sols.

Nous remarquons que Z varie peu avec la concentration des sols cependant elle s'accroît très rapidement au delà de 5 N, sans que les dimensions des particules que nous venons de déterminer semblent être particulièrement affectées par les très grandes acidités.

Cet accroissement de Z au delà de 5 N coïncide avec la diminution des mobilités électrophorétiques que nous avons observée aux fortes acidités. On peut donc penser que ces deux phénomènes sont liés. L'accroissement de Z résulterait non pas d'un grossissement des particules mais d'un changement de la structure des micelles qui pourrait correspondre à la complexation superficielle de ces granules par les ions $[NO_3]$, tel que nous l'avons supposé au cours de l'étude des sols par électrophorèse.

Si l'on se réfère aux propriétés générales des colloïdes micellaires la neutralisation des charges des micelles par les ions $[NO_3]$ devrait provoquer une très grande instabilité des particules.

III.5.3.2 - Variation de $I_{90°}$ et de Z dans le temps.

La figure n°14 représente la diminution de l'intensité de la lumière diffusée à 90° ($I_{90°}$) dans le temps et pour différentes acidités des sols (0,4 à 9 N).

Nous remarquons que la stabilité de $I_{90°}$ dans le temps varie beaucoup avec l'acidité des sols. Aux faibles acidités $I_{90°}$ est très stable pour une période de 200 heures, pour des acidités comprises entre 2 et 5 N $I_{90°}$ diminue pour devenir stable au delà de 50 heures et se fixer à 60-80 % de sa valeur initiale (ce qui montre qu'il reste encore beaucoup de particules en suspension). Pour les acidités très fortes (> 5 N) $I_{90°}$ est très instable et tend rapidement vers zéro ; dans certaines conditions on peut apercevoir les particules sédimentées au fond du récipient de diffusion.

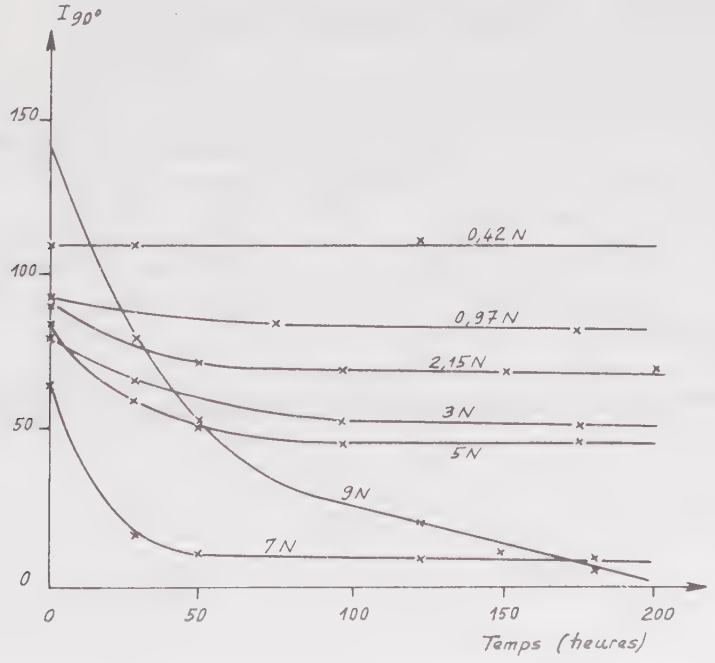


Fig. 14. - Evolution de $I_{90°}$ dans le temps.

Dans le même temps et pour les mêmes acidités nous constatons (fig. n°15) que Z varie avec l'instabilité de $I_{90°}$. La valeur de Z est très élevée ou le devient très vite aux acidités supérieures à 5 N.

L'évolution dans le temps des paramètres $I_{90°}$ et Z correspond finalement à la variation de la stabilité des sols de Nb. A partir des résultats consignés sur les figures 14 et 15 on peut donc définir deux zones de stabilité différentes qui sont :

- une zone de stabilité moyenne jusqu'à $[H]^+$ 5 N ($I_{90°}$ et Z varient peu dans le temps)
- une zone d'instabilité très grande aux acidités supérieures, qui est caractérisée par une diminution très rapide de $I_{90°}$ dans le temps et une valeur importante de Z.

La diminution des charges positives observée par électrophorèse au delà de 5 N est accompagnée d'une très grande instabilité des sols. Il est donc clair que la complexation superficielle de la micelle par les ions $[NO_3]^-$ provoque aussi la floculation des sols.

III.5.4 - Conclusion sur les résultats de la diffusion de la lumière.

Moyennant une hypothèse sur la forme des particules colloïdales de niobium, nous venons de voir par diffusion de la lumière que ces particules ont des dimensions assez importantes et voisines de la longueur d'onde d'étude (546 nm).

Nous avons remarqué que les particules sont sensiblement plus petites aux faibles acidités et que leur hydrophobie semble être maximum lorsque leur charge est faible.

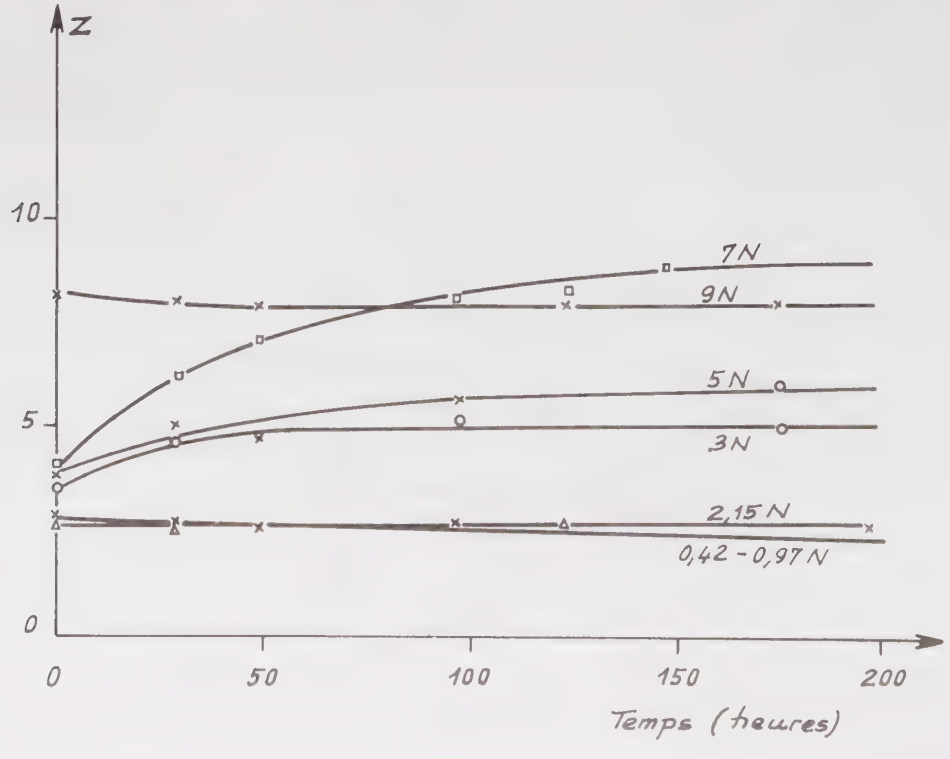


Fig. 15. - Evolution de la dissymétrie Z dans le temps pour différentes acidités des sols.

L'étude de la dissymétrie Z est de la lumière diffusée à 90° a permis :

- de confirmer le changement de structure des micelles résultant de la complexation superficielle par les ions $[NO_3]$ aux acidités supérieures à 5 N.

- de définir une zone de stabilité moyenne des sols aux basses acidités. Aux acidités supérieures à 5 N l'instabilité devient très grande et les particules sont floculées par les ions $[NO_3]$.

III.6 - Etude par microscopie électronique [40] [41] [53].

Lorsqu'on ultrafiltre des sols de niobium sur des membranes ayant une porosité de 10 nm à 50 nm, peu de particules sont arrêtées sur l'ultrafiltre. Cette observation semble indiquer que la taille importante des particules que nous venons de définir par diffusion de la lumière provient en fait de l'agrégation de plus petites particules ou micelles pouvant traverser des membranes de porosité très faible.

L'observation des particules d'hydroxyde de niobium à l'aide du microscope électronique devrait donc nous permettre d'approcher leur constitution mais aussi de vérifier et d'approfondir les principales connaissances que nous avons acquises jusqu'à présent sur ce système colloïdal.

Le pouvoir séparateur qui est obtenu avec un microscope optique est généralement très limité et ne permet que des grossissements de l'ordre de 3000.

L'utilisation des très courtes longueurs d'onde associées à l'électron dans le microscope électronique (λ est égale à 0,004 nm sous 75.000 V) permet d'atteindre des pouvoirs séparateurs voisins de 0,5 nm. Les grossissements que l'on peut obtenir peuvent être alors de 200.000 X ou même après grandissements photographiques supérieurs à 500.000 X.

Les performances offertes par cet instrument sont donc très grandes et suffisent généralement pour observer les particules qui composent une solution colloïdale.

III.6.1 - Préparation des échantillons pour l'observation microscopique.

La qualité de l'image d'un objet vu au microscope électronique dépend essentiellement de sa transparence aux électrons et en premier lieu de son épaisseur, qui en travail de routine doit être de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. La préparation de tels échantillons requiert des précautions et des techniques spéciales et nous allons décrire succintement la méthode que nous avons utilisée.

Les dépôts des objets à observer se font sur une grille porte-objet en platine, percée de 20 trous de 70 µm de diamètre. L'observation se faisant à travers ces trous, il est nécessaire de constituer une couche mince qui supportera les objets à la surface de cette grille. Dans ce but on forme un premier film support constitué par du collodion [53] dont l'épaisseur est de 5 à 10 nm, puis par dépôt sous vide de carbone, on crée une seconde couche d'une épaisseur de $\sim$ 10 nm. Cette dernière est beaucoup plus résistants aux attaques chimiques qui pourraient résulter des milieux nitriques que nous utilisons. Ce dépôt de carbone limite aussi les dégradations thermiques provenant du séchage des échantillons ou encore du haut flux d'électron existant à l'intérieur du microscope.

La technique de dépôt des particules colloïdales à la surface des grilles porte-objets est simple. Elle consiste à déposer une goutte de sol sur une surface plane de verre. On maintient ensuite le côté recouvert de carbone de la grille porte-objet à la surface de la goutte. Les particules colloïdales diffusent sur cette surface de carbone, après 1 à 2 minutes on retire le support et on le séche par rayonnement infra-rouge à une température voisine de 60 à 80°. Nous remarquons que cette dernière étape est très brève mais qu'elle peut altérer les caractéristiques des particules formées en solution.

III.6.2 - Résultats expérimentaux et discussion.

Bien que le nombre d'observations que nous avons pu faire ait été limité, les photomicrographies que nous avons obtenues se sont avérées de bonne qualité et recoupent assez bien les résultats que nous avons acquis précédemment par diffusion de la lumière.

Les grossissements que nous avons utilisés sont après grandissement photographique de 60.000 X pour les vues d'ensemble et 180.000 X pour les vues des détails.

Les solutions colloïdales que nous avons observées sont à une concentration de 10^{-4} M en Nb et nous avons choisi trois acidités, 0,4 - 3 et 7 N qui recouvrent à peu près la gamme des acidités que nous explorons.

La photomicrographie qui est donnée en fig. n° 16 donne un exemple de l'image électronique obtenue sous un grossissement de 60.000 X. On remarque que les particules d'hydroxyde de niobium en milieu nitrique résultent en fait de l'agrégation d'un nombre important de micelles élémentaires d'hydroxyde. Le nombre d'agrégation est très variable et les sols observés apparaissent très polydispersés. On peut observer sur un même échantillon des micelles isolées et des agrégats en comportant plusieurs centaines (fig. n° 17). L'acidité nitrique ne semble pas avoir des répercussions sensibles sur le nombre d'agrégation (cf. fig. 17 et 18).

La figure n° 19 est une photomicrographie d'un agrégat en milieu 3 N pris sous un grossissement de 180.000 X. Elle permet de voir que la forme des micelles n'est pas très régulière et ne correspond pas à une structure cristalline entraînant des formes géométriques. On peut assimiler la forme de chaque micelle élémentaire à un petit disque très fin dont le diamètre mesuré sur les divers clichés serait compris entre 15 et 30 nm et dont l'épaisseur ne semble pas excéder quelques nanomètres. Le nombre de molécules constituant une micelle pourrait être compris entre 900 et 3600 si on admet que les micelles séchées sont formées par une couche monomoléculaire d'hydroxyde et que le diamètre d'une molécule de $Nb(OH)_5$ est de 0,5 nm. Ces chiffres n'ont certainement pas une très grande signification puisqu'ils ne tiennent aucun compte de l'hydratation de $Nb(OH)_5$, ils montrent néanmoins que le nombre de molécules qui compose la micelle est important.

Le fait que les agrégats et les micelles ne sont pas arrêtés au cours de l'ultrafiltration par des membranes de porosité faible (10 et 50 nm) montre que d'une part les liaisons intermicellaires sont faibles (du type VAN DER WAALS) et d'autre part que la structure de chaque micelle en solution peut se déformer. On peut donc penser que la constitution de la micelle résulte essentiellement de liaisons lâches telles que les liaisons hydrogène. Le nombre de liaisons par condensation des groupements $[OH]^-$ (et formation d'eau) qui mènerait à une structure micel-

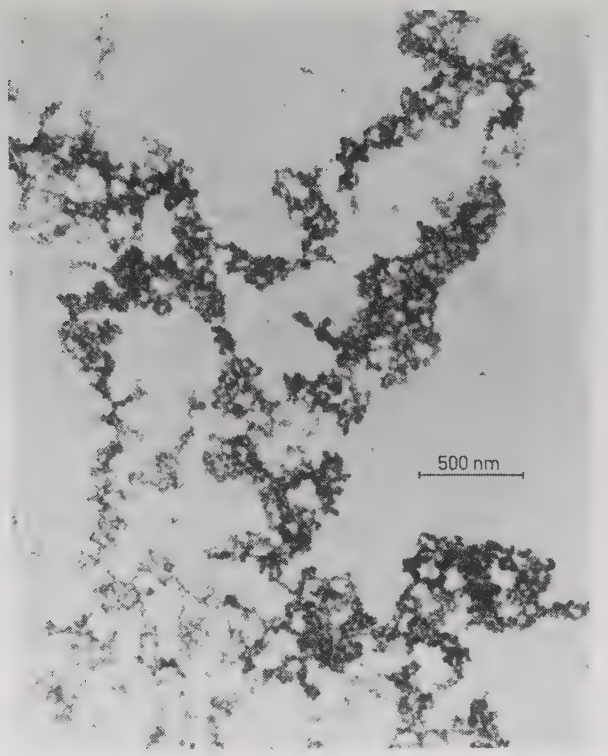


Fig. 16. - Photomicrographie des agrégats micellaires d'hydroxyde de Nb, obtenus en milieu nitrique 3 N (Nb : 10^{-4} M) (Grossissement 60.000 X)

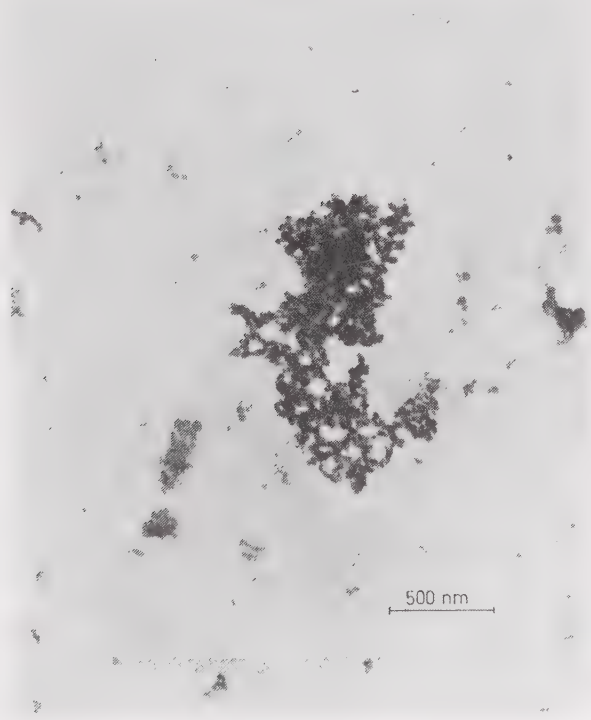


Fig. 17. - Photomicrographie de la polydispersion des agrégats micellaires d'hydroxyde de Nb (HNO_3 : 3 N, Nb : 10^{-4} M) (Grossissement 60.000 X)

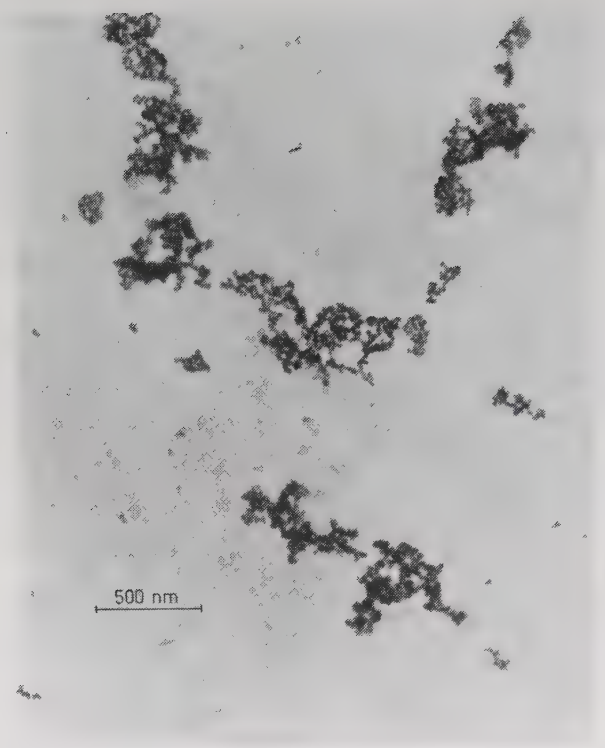


Fig. 18. - Image électronique des agrégats micellaires d'hydroxyde de Nb obtenus en milieu HNO_3 0,4 N (Nb : 10^{-4} M)
(Grossissement 60.000 X)

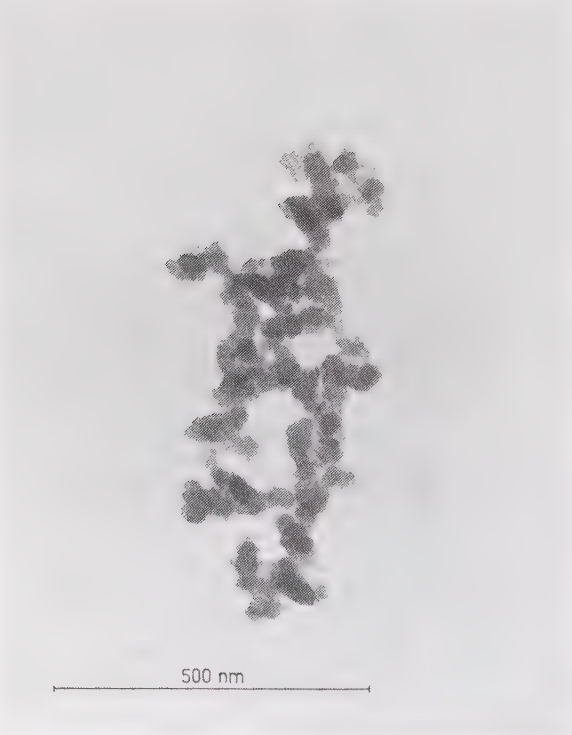


Fig. 19. - Visualisation des micelles d'hydroxyde de Nb dans un agrégat (HNO_3 : 3N, Nb : 10^{-4} M)
(Grossissement 180.000 X).

laire beaucoup plus rigide serait donc faible [54].

Nous avons vu par diffusion de la lumière que la détermination des dimensions vraies des particules à partir des rayons de giration imposait un choix quant à la forme de ces particules. Nous constatons sur les différentes photomicrographies que les formes des agrégats vus dans le plan ne sont pas très régulières. On peut cependant penser que transposées dans l'espace les formes les plus probables de ces particules sont la sphère ou encore la pelote statistique.

A partir de ces hypothèses de forme les dimensions moyennes que nous avons déterminées par diffusion de la lumière sont (cf. tableau IX p. 37) :

- 534 nm de diamètre pour des particules sphériques
- 507 nm d'écart moyen entre les deux extrémités d'une chaîne macromoléculaire en pelote.

Ces dimensions comparées aux mesures que l'on peut faire directement sur les clichés photographiques indiquent que ces deux déterminations sont compatibles. Les dimensions obtenues par diffusion de la lumière correspondent bien à une dimension moyenne des gros agrégats qui serait voisine de 500 nm. Nous noterons cependant que les indices de polydispersité révélés par cette méthode sont assez éloignés de la réalité.

Si maintenant nous comparons à un fort grossissement (180.000 X) les microphotographies des agrégats formés aux acidités 0,4 - 3 - 7 N (cf. fig. 19 - 20 - 21) et pour une même concentration en Nb (10^{-4} M), nous constatons que l'aspect des micelles et agrégats obtenus aux acidités de 0,4 et 3 N sont semblables. Ceux qui se forment à forte acidité (7 N) sont très différents. Les micelles et agrégats sont entourés d'une gaine, beaucoup plus transparente aux électrons que le noyau et qui marque un changement superficiel de la strucure des micelles aux acidités élevées.

Cette observation est très importante. Rappelons qu'elle coïncide avec les diminutions des mobilités électrophorétiques et aussi avec l'accroissement en lumière diffusée de la dissymétrie Z, aux fortes acidités ($[H]^+ > 5$ N).

Cette modification de la structure des micelles intervenant aux acidités supérieures à 5 N confirme donc la complexation partielle ou totale (selon l'acidité) des sites cationiques $Nb(OH)_4^+$ par les ions $[NO_3]^-$ à la superficie des micelles telle que nous l'avons définie antérieurement par électrophorèse.

L'image électronique des agrégats micellaires d'hydroxyde de Nb ne correspond certes pas après préparation et séchage des échantillons microscopiques à ce que sont réellement ces particules colloïdales en solution aqueuse. Toutefois les microphotographies obtenues nous ont permis de cerner ou de confirmer les principales caractéristiques des sols de Nb que nous allons rappeler dans la conclusion de cette première partie de notre étude.

III.7 - Conclusions de l'étude des sols d'hydroxyde de Nb.

L'hydrolyse des niobates de potassium dans l'acide nitrique conduit à la formation d'hydroxyde de Nb colloïdal. Si la facilité de formation de ces sols en milieu acide est bien connue on ne disposait cependant que de peu d'informations sur ces colloïdes et sur leurs principales caractéristiques à savoir : taille, forme, charge, etc... étaient inconnues.

A l'aide des différentes méthodes d'investigation que nous avons utilisées,

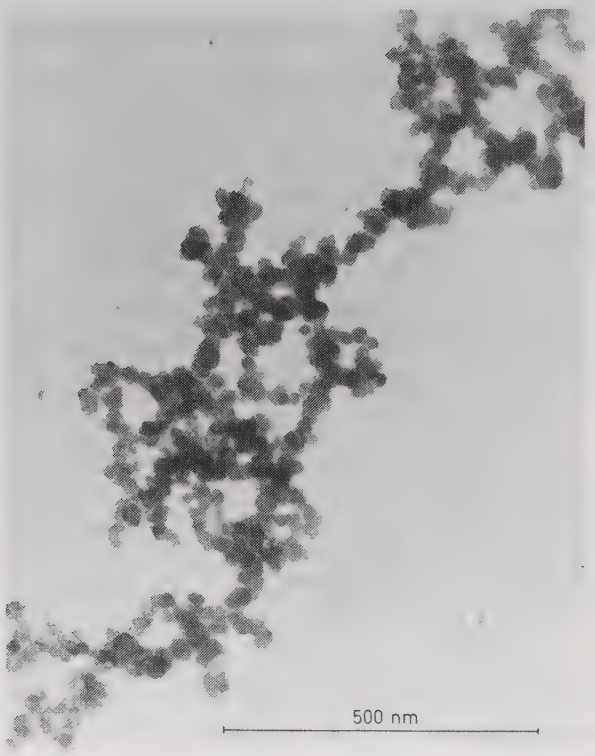


Fig. 20. - Photomicrographie d'un agrégat d'hydroxyde de Nb en milieu HNO_3 0,4 N (Nb : 10^{-4} M)
(Grossissement 180.000 X)

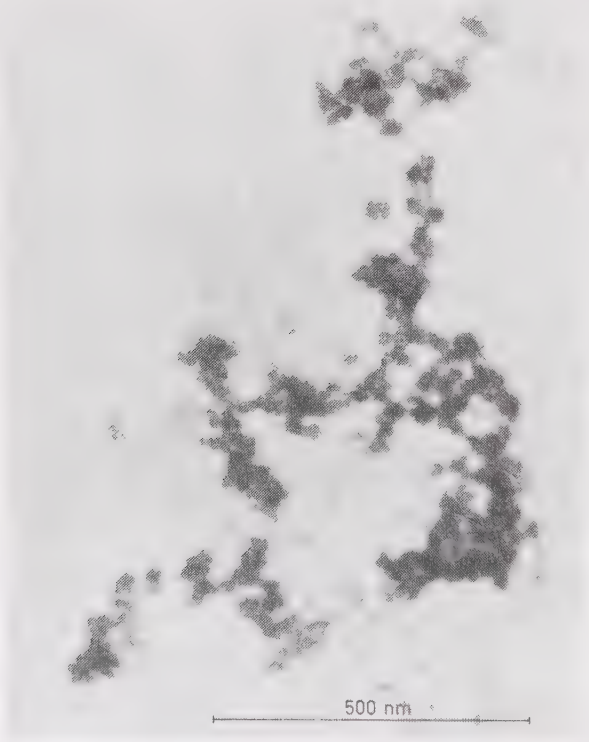


Fig. 21. - Image électronique du changement superficiel de la structure des micelles d'hydroxyde de Nb aux fortes acidités

(Grossissement 180.000 X)

nous avons pu cerner les propriétés les plus importantes des sols de niobium.

Les premières caractéristiques qui sont apparues tout au long de cette étude sont : la très grande polydispersité et la non reproductibilité de ces sols. Ces propriétés sont assez générales pour les colloïdes micellaires et apparaissent encore plus particulièrement dans la famille des hydroxydes colloïdaux.

La très grande polydispersité de ces colloïdes conduit à la formation de particules plus ou moins grosses dont la taille moyenne est proche de 500 nm et dont les formes sont la sphère ou la pelote statistique. Ces particules proviennent de l'agrégation de micelles dont la forme peut être assimilée à des petits disques très fins d'un diamètre de 15 à 30 nm (diamètre après séchage). L'union des micelles se fait par des liaisons électrostatiques , du type VAN DER WAALS et chaque micelle a elle-même une structure lâche qui lui permet de traverser les ultrafiltres de 10 nm.

L'électrophorèse sur support a révélé que ces colloïdes peuvent être chargés positivement ou encore exister sous forme de particules électriquement neutres. L'étude de l'évolution des mobilités avec l'acidité des sols nous a permis de montrer que les sols positifs existaient dans un domaine d'acidité assez vaste (1 à 7 N) et que leur charge provenait principalement de l'ionisation superficielle de l'hydroxyde Nb $(OH)_5$ en $(Nb(OH)_4)^+$ dont la formation serait maximum aux voisinages de 5 N. En dehors de ces limites apparaissent les particules neutres, qui à basse acidité ne sont dues qu'au caractère amphotère de Nb $(OH)_5$ (zone isolectrique) et aux fortes acidités à la complexation superficielle des groupements $(Nb(OH_4))^+$ à la superficie des micelles par les ions $(NO_3)^-$; il y a alors formation d'un complexe $(Nb(OH)_4\ NO_3)$. Cette propriété qui a été tout d'abord imaginée à la suite des essais d'électrophorèse a été confirmée par l'accroissement concomitant de la dissymétrie Z en diffusion de la lumière et par le changement superficiel de structure des micelles observé au microscope électronique.

La stabilité dans le temps de ces hydrosols est fortement influencée par la concentration de l'acide nitrique. Les hydrosols les plus stables sont obtenus aux faibles concentrations de HNO_3 (< 2 N) ; la stabilité est encore assez bonne jusqu'à 5 N. Au delà la neutralisation des charges par les ions (NO_3^-) provoque une grande instabilité des particules qui floculent rapidement.

La nature micellaire des hydroxydes colloïdaux de niobium ainsi que les faibles concentrations en Nb que nous avons explorées (5.10^{-6} à 5.10^{-4} M) n'ont pas permis d'atteindre une définition plus approfondie de ces colloïdes. On sait d'ailleurs que les méthodes classiques d'investigation des colloïdes sont en général peu appropriées aux systèmes micellaires où la présence des charges ne permet pas une application simple des lois des solutions.

Enfin nous remarquerons que la formation de colloïdes de Nb en milieu nitrique correspond assez bien avec le comportement de cet élément dans les unités de retraitement des combustibles nucléaires.

Nous allons poursuivre maintenant cette étude en examinant le comportement de l'hydroxyde colloïdal de niobium dans les milieux d'extraction comportant de l'acide nitrique et des composés butyl-phosphoriques.

IV - ETUDE DU COMPORTEMENT DES COLLOIDES DE NIOBIUM DANS LES MILIEUX D'EXTRACTION COMPORTANT DE L'ACIDE NITRIQUE, DU TBP, DU HDBP

IV.1 - Généralités

IV.1.1. - Mécanismes de l'extraction par les composés butyl-phosphoriques [55] [56]

En l'absence de ses produits de dégradation, (HDBP, H_2MBP) le TBP en milieu nitrique extrait les espèces neutres. D'une manière générale il y a formation d'un complexe du type $[M(NO_3)_p, {}_qTBP]$ où M représente le métal extrait).

La réaction qui schématise cette extraction est :

$$\underset{\text{phase aqueuse}}{(M)^{p+} + p(NO3)^- + q\ TBP} \rightleftarrows \underset{\text{phase organique}}{(M(NO_3)p, qTBP}$$

En phase aqueuse, si les ions M^{p+} et NO_3^- forment une série d'équilibre de complexes mononucléaires $M(NO_3)^{(p-1)+}$, $M(NO_3)_2^{(p-2)+}$ ..... jusqu'à $M(NO_3)p$, il est clair que l'accroissement du nombre d'ions $(NO_3)^-$, introduits par exemple sous forme d'acide nitrique augmentera la proportion d'espèces neutres et favorisera l'extraction du métal M. De même l'accroissement des proportions de TBP dans le dodécane augmentera le rendement de l'extraction.

Les acides butyl-phosphoriques HDBP et H_2MBP sont des extractants cationiques. On envisage généralement avec HDBP, qui nous intéresse plus particulièrement, plusieurs mécanismes d'extraction.

Dans le premier, l'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique HDBP avec les cations de la phase aqueuse.

$$(M_{aq})^{n+} + nHDBP_{org} \rightleftarrows M\ DBPn_{org} + n\ (H)^+_{aq}$$

c'est ce type d'extraction qui est observé généralement à basse acidité.

Cependant, HDBP peut se dimériser par deux ponts hydrogène entre deux molécules de solvant, cette dimérisation croît avec la température mais diminue lorsque la polarité du diluant augmente. L'ionisation nécessaire à l'extraction peut se faire par rupture d'un de ces ponts :

$$(H_2DBP_2) \rightleftarrows (H)^+ + (HDBP_2)^-$$

et nous aurions alors le schéma d'extraction suivant :

$$M^{n+}_{aq} + n(H_2DBP_2)_{org} \rightleftarrows M\ (HDBP_2)n_{org} + n(H)^+_{aq}$$

Souvent ces complexes sont solvatés pour donner $(M\ (HDBP_2)_{n'}\ x\ HDBP)$. Notons qu'il peut aussi y avoir polymérisation de la forme extraite, qui est alors solvatée.

Dans le second mécanisme l'extraction se fait par chélation c'est-à-dire que la charge du cation est neutralisée par celle de l'anion $(DBP)^-$ ou $(HDBP_2)^-$. D'autre part le cation se trouve lié par coordination à l'oxygène, atome donneur de la molécule organique.

Enfin, selon un processus analogue à celui de l'extraction par le TBP il peut y avoir extraction d'espèces neutres par solvatation :

$$(M)^{n+}_{aq} + n(NO_3)^-_{aq} + (H_2DBP_2)_{org} \rightleftarrows (M\ NO_3)n,\ 2\ HDBP$$

Ce mécanisme d'extraction s'observe principalement à forte acidité.

IV.1.2 - Données bibliographiques sur l'extraction du niobium par les composés butyl-phosphoriques

On ne possède pas de renseignements spécifiques concernant l'extraction des colloïdes du niobium en milieu nitrique par les composés butyl-phosphoriques. Cette possibilité éventuelle est généralement prise comme une adsorbtion ou un entraînement de ces composés par la phase organique [23].

Hardy et Scargill [24] qui ont étudié l'extraction de l'élément par le TBP obtiennent une extraction faible du niobium. Le coefficient de partage varierait de 10^{-3} à 0,3 pour des acidités comprises entre 4 et 10 N et une concentration en niobium de 10^{-7} M.

Dans le cadre du retraitement des combustibles nucléaires beaucoup d'auteurs se sont intéressés à l'extraction du niobium par le TBP. Ils montrent généralement que cette extraction est faible et qu'elle peut être notablement atténuée par la coextraction d'autres complexes neutres comme $UO_2(NO_3)_2$ ou encore par la présence d'agents complexants comme l'acide citrique, l'EDTA, le tiron, etc...[57]. Ou bien au contraire elle peut être exaltée par certains anions complexants tels que, par exemple : $C_2O_4^{--}$, F^-, SCN^-. [3].

L'étude de l'extraction du niobium par les acides butyl-phosphoriques a été plus souvent examinée car ces produits de dégradation du TBP ont été rendus généralement responsables de l'extraction parasite de cet élément au cours du retraitement des combustibles irradiés. Les recherches ont conduit par l'interprétation des mécanismes réactionnels d'extraction à diverses hypothèses quant aux espèces formées par le niobium en milieu nitrique.

Certains auteurs [24] émettent l'hypothèse que l'extraction du niobium par HDBP à faible acidité se ferait par chélation selon la réaction suivante :

$$\left| Nb(OH)_x \right|^{5-x} + 5\text{-}x\ HDBP \rightleftarrows \left| Nb(OH)_x\ (DBP)_{5-x} \right| + 5\text{-}x\ (H)^+$$

et à forte acidité par une solvatation du type suivant :

$$\left| Nb(OH)_x\ (NO_3)_{5-x} \right| + m\ HDBP \rightleftarrows \left| Nb(OH)_x\ (NO_3)_{5-x}\ (HDBP)_m \right|$$

Pour des concentrations en niobium de 10^{-10} M, SHEVCHENKO et SMELOV [58] en omettant volontairement la possibilité de complexes mixtes avec $(NO_3)^-$ et l'existence éventuelle de complexes successifs, proposent une solvatation des chélates formés du type :

$$\left| Nb(OH)_3\ A_3 \right|^- + (AH)_2 + (H)^+ \overset{k}{\rightleftarrows} (Nb\ A_5) + 3\ H_2O$$

(où AH représente indifféremment HDBP ou H_2MBP).

L'étude de divers paramètres influençant l'extraction du Nb par HDBP indique que les coefficients de partage obtenus par réextraction sont très supérieurs à ceux que l'on obtient par extraction, mais que dans les deux cas ils diminuent en fonction du temps [18] [24].

Si l'acidité des solutions influence fortement les coefficients de partage du Nb qui sont directement proportionnels à la concentration de l'acide nitrique,

la concentration en ions $(NO_3)^-$ semble peu les altérer [58].

Enfin, nous noterons que la présence d'éléments étrangers peut, comme pour le TBP, accroître ou abaisser les coefficients de partage du niobium par HDBP et H_2MBP. C'est le cas notamment de $(F)^-$ [18] et de H_2O_2 [59].

IV.2 - Etude de l'extraction des colloïdes de Nb par le TBP dilué dans le dodécane

Les essais d'extraction se font dans des récipients en verre qui sont thermostatés à 20° ± 1 °C. Le mélange volume à volume des phases aqueuses et organiques est assuré par un agitateur magnétique. Le temps de contact des deux phases est en général d'une heure. Après ce délai les phases sont séparées, centrigugées et analysées par comptage β proportionnel du ^{95}Nb.

Avec le TBP dilué à 30 % dans le dodécane et pour les conditions d'extraction suivantes :

- concentration en Nb de 5.10^{-6} à 10^{-4} M l^{-1}
- acidité nitrique de 0,1 à 10 N
- temps de contact des phases de 5 à 60 minutes

on ne constate pas d'extraction notable des colloïdes de Nb (coefficient de partage $\leqslant$ à 10^{-3}) ni de floculation des sols.

Ces essais montrent qu'il n'existe pas dans nos solutions des espèces neutres qui puissent être extraites par le TBP. On sait d'ailleurs que ce solvant n'extrait pas les espèces neutres polymérisées [3] on pouvait donc s'attendre à des résultats similaires avec les espèces condensées que sont les micelles d'hydroxyde de niobium.

IV.3 - Extraction des colloïdes de Nb par le HDBP dilué dans le dodécane :

IV.3.1 - Comportement général des sols de Nb dans ce milieu d'extraction

Les premiers résultats des extractions effectuées dans des conditions identiques à celles que nous avons pratiquées avec le TBP indiquent que l'hydroxyde colloïdal de niobium peut être extrait aux fortes concentrations de HDBP. Pour des concentrations plus faibles, l'examen des bilans montre qu'une quantité importante de Nb est précipitée. Ce précipité n'est pas toujours visible mais de détecte facilement par des taux de comptage β du ^{95}Nb anormalement élevés au voisinage de l'interface. Lorsqu'il est présent en quantité suffisante, ce précipité apparaît comme un solide blanc gélatineux, qui n'est pas sédimenté par centrifugation à 5 800.T. min^{-1} et dont l'analyse révèle que ce composé contient du HDBP.

La figure n° 22 représente un exemple de la répartition des différentes fractions du Nb entre la phase aqueuse, la phase organique et le précipité interfacial, en fonction du titre en HDBP de la phase organique (la fraction du Nb précipitée est calculée par bilan). L'acidité de la phase aqueuse est dans cet exemple de 9 N et la concentration en HDBP de la phase organique varie de 2 mg.l^{-1} à 10 g. l^{-1}.

Ces courbes peuvent être décomposées en deux zones distinctes :

- une première où les colloïdes de Nb sont précipités et il n'y a aucun transfert de ces composés dans la phase organique,

- une seconde ou zone de solubilisation du précipité dans la phase organique.

Cette manière de réagir avec le HDBP est assez classique . On peut l'observer notamment en milieu nitrique avec des espèces ioniques du zirconium [60], qui forment aussi avec cet acide organique des sels insolubles qui peuvent se redissoudre dans un excès de HDBP. Nous avons donc là une similitude de comportement entre des ions simples et les particules colloïdales. Mais nous allons, dans ce qui suit observer que les processus réactionnels de la précipitation les distinguent nettement.

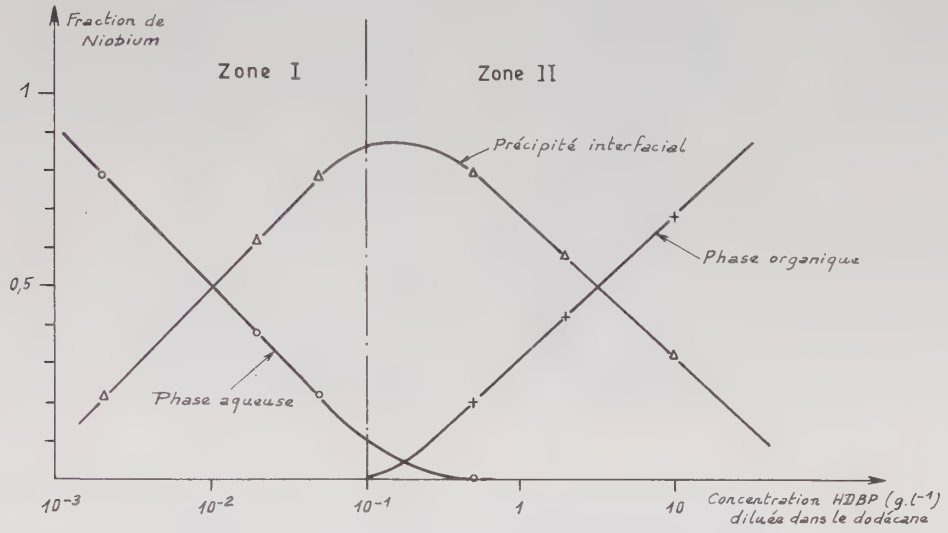


Fig. 22. - Répartition du niobium entre les phases aqueuses, organiques et le précipité quand la teneur en HDBP varie (Phase aqueuse initiale, HNO3 9N, Nb : 10^{-4} M).

Afin de mieux discerner le comportement des sols de niobium en présence de HDBP nous allons examiner successivement les deux zones que nous venons de définir.

IV.3.2 - Etude de la zone de précipitation.

IV.3.2.1 - Conditions particulières de précipitation des sols de Nb.

Lorsqu'un composé du zirconium, par exemple, est précipité par HDBP, la réaction est réglée par le produit de solubilité du composé insoluble formé. En présence d'une phase organique (le dodécane par exemple) la stoechiométrie de la réaction n'est pas toujours simple à déterminer, car il est souvent difficile de différencier la quantité de HDBP qui a réagi de celle qui est restée libre dans la phase organique. On étudiera donc généralement ces réactions de précipitation en solubilisant directement le HDBP dans la phase aqueuse contenant le composé à précipiter.

Nous avons donc tenté de précipiter le composé mixte d'hydroxyde colloïdal et de HDBP en solubilisant l'acide organique dans la phase aqueuse nitrique contenant les colloïdes. Mais suivant l'essai type que nous allons décrire maintenant, les conditions de précipitation sont assez particulières et vont révéler un mécanisme réactionnel original qui est propre à l'état colloïdal du niobium.

A une solution d'acide nitrique 3 N et de concentration 10^{-4} M en Nb, on

ajoute des quantités variables de HDBP (la solubilité de cet acide organique, dans une phase aqueuse nitrique est suffisante pour la gamme de concentration que nous nous proposons d'explorer). La concentration en Nb est suivie en fonction du temps. Le tableau n°X rappelle les conditions de ces essais.

TABLEAU X

Essai N°	Concentration en HDBP dans la phase aqueuse en $M.l^{-1}$	Rapport $\frac{HDBP}{Nb}$	Nb restant en solution après 17 h de temps de réaction
1	$0,914\ 10^{-5}$	0,111	96 %
2	$4,57\ 10^{-5}$	0,556	87 %
3	$9,14\ 10^{-5}$	1,12	91 %
4	$1,37\ 10^{-4}$	1,667	93 %
5	$1,93\ 10^{-4}$	2,226	91 %
6	$2,28\ 10^{-4}$	2,774	96 %

A l'erreur d'analyse près on note qu'il n'y a pas de précipitation notable après 17 heures de temps de réaction.

A ces phases aqueuses nous avons alors ajouté 10 cm^3 de dodécane (rapport des phases = 1). Après 1 heure de temps de contact, les deux phases sont analysées. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XI.

TABLEAU XI

N° d'essai	Concentration de Nb en phase organique en %	Concentration de Nb en phase aqueuse	Quantité de précipité calculée par bilan	Rapport $\frac{HDBP}{Nb}$
1	< 0,1 %	69,22 %	30,78 %	0,111
2	"	62,65 %	37,35 %	0,556
3	"	62,91 %	37,08 %	1,12
4	"	28,08 %	71,92 %	1,667
5	"	11,78 %	88,22 %	2,226

Nous remarquons que cette fois la précipitation est importante. Cependant le mode de précipitation est particulier puisqu'il est nécessaire d'avoir une phase organique pour que le composé mixte HDPB, Nb précipite. (D'autres essais avec le dodécane seul, sans HDBP, indiquent que ce diluant n'intervient pas directement au

cours de la précipitation).

Afin d'expliquer le mécanisme particulier de cette réaction de précipitation qui semble essentiellement liée aux propriétés des interfaces, nous avons examiné les hydrosols de niobium mis en présence de HDBP (rapport HDBP/Nb = 1,4) solubilisé dans la phase aqueuse, par les techniques que nous avons utilisées précédemment pour caractériser l'état colloïdal du niobium.

La lumière diffusée I par ces sols est peu différente de celle qui est diffusée par une solution de même concentration en Nb mais ne contenant pas de HDBP. On note cependant après quelques heures de temps de réaction un léger accroissement de la lumière diffusée avec les sols contenant HDBP ; puis l'intensité redécroît en fonction du temps. L'interprétation de cet accroissement est délicate car par cette méthode on ne peut généralement pas préjuger de la variation de I avec l'accroissement en nombre ou en taille des particules : accroissement pouvant provenir respectivement d'une dépolymérisation ou d'une agrégation.

L'observation au microscope électronique des sols formés en présence de HDBP est beaucoup plus féconde. Si nous comparons les photomicrographies obtenues avec un grossissement de 60 000 X (fig. n°23) pour des sols formés en milieu HNO_3 3 N puis mis en présence de HDBP (Nb 10^{-4} M et $\frac{HDBP}{Nb}$ = 1,4) à une photographie de sols formés dans des conditions identiques mais sans HDBP (cf. fig. n° 16) nous pouvons en effet voir que l'action de HDBP se traduit par une désagrégation partiel-

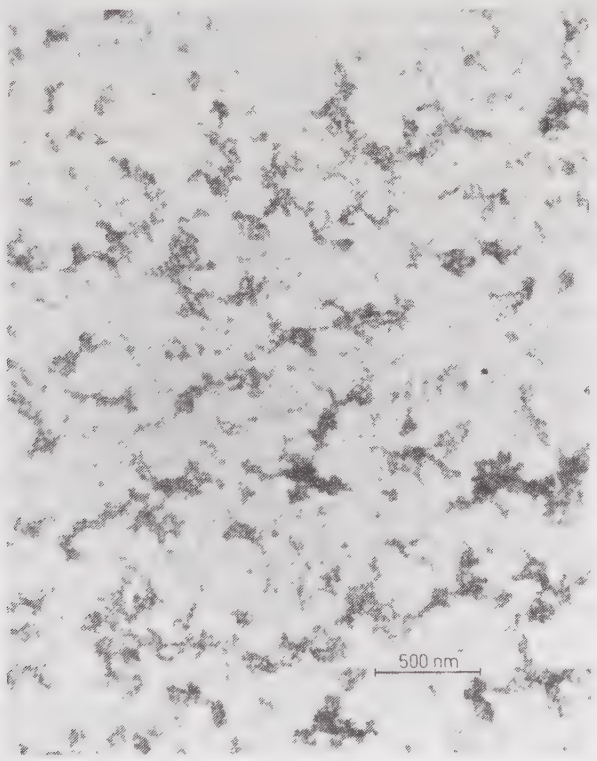


Fig. 23. - Photomicrographie des agrégats micellaires d'hydroxyde de Nb obtenus en milieu nitrique 3N et mis en présence de HDBP (Nb : 10^{-4} M, HDBP/Nb = 1,4) (Grossissement 60.000 X)

le des micelles. Les agrégats ainsi formés ont des dimensions beaucoup plus petites et tendent à être beaucoup moins polydispersés. La figure n°24 est une photographie de ces agrégats sous un grossissement de 180.000 X.

On remarque qu'ils sont entourés d'une gaine beaucoup plus transparente aux électrons et absolument identique à celle que nous avons observée précédemment aux fortes acidités (cf. fig. 21). La gaine cette fois ne peut provenir que de HDBP qui est le seul composé nouveau dans la solution.

Cette remarque importante permet d'approcher le mécanisme particulier de précipitation que nous avons observé et qui ne peut avoir lieu qu'en présence d'une phase organique.

En effet, nous avons vu par électrophorèse que les micelles d'hydroxyde de Nb sont porteuses de charges positives superficielles pour des acidités comprises entre 1 et 7 N et que nous avons attribué principalement à la formation des cations $(Nb(OH)_4)^+$. Les molécules de HDBP présentes dans la phase aqueuse peuvent alors neutraliser ces sites cationiques selon la réaction :

$$(Nb(OH)_4)^+ + HDBP \rightleftarrows (Nb(OH)_4\ DBP) + (H)^+$$

Aux acidités supérieures à 7 N, là où les particules sont neutralisées par les ions $(NO_3)^-$, la précipitation est identique. On peut donc penser que $(DBP)^-$ qui est un complexant beaucoup plus fort se substitue aux ions $(NO_3)^-$.

Dans ces conditions une partie des micelles est rendue organophile par les groupements $(DBP)^-$, l'autre partie est hydrophile*. Les conséquences de cette double affinité seront l'orientation ainsi que l'immobilisation des micelles aux interfaces des extractions, ce qui provoquera leur regroupement et leur coagulation sous forme des composés gélatineux décrits précédemment.

Cependant lorsqu'on peut isoler des quantités importantes de précipités (conc. de Nb $\geq 10^{-4}$ M et volume de réactif très grand), l'analyse du gel formé indique que la quantité de HDBP contenu dans le précipité est grande. Le rapport HDBP/Nb trouvé varie de 1,5 à 3 selon les préparations. Nous avons remarqué d'autre part que lorsque le gel est isolé ou bien encore séché en étuve il exsude du HDBP et du dodécane.

Il y a donc en plus de la complexation superficielle des micelles par $(DBP)^-$ une quantité importante de HDBP qui est incluse dans le précipité gélatineux et qui participe à sa formation.

En conclusion la précipitation des sols de Nb par HDBP ne correspond pas à une réaction classique de précipitation en phase aqueuse régie par un produit de solubilité et tel que nous en avons donné un exemple avec le zirconium. Elle résulte en fait de deux étapes successives qui sont spécifiques à l'état colloïdal du niobium et qui sont :

1° - La fixation des groupements organophiles $(DBP)^-$ sur les micelles et neutralisation de leur charge. Etape qui a lieu en phase aqueuse et qui peut être assimilée à une floculation classique d'un colloïde par un électrolyte.

2° - La seconde étape est une coagulation des sols, elle n'a lieu qu'en présence d'une phase organique (dodécane par exemple). Elle découle de la double affinité des micelles qui se regroupent au niveau des interfaces. Il y a formation d'un gel dans

*Bien que généralement hydrophobe, les hydroxydes colloïdaux renferment dans leur structure des molécules d'H_2O qui leur confèrent une hydrophilie partielle [39].

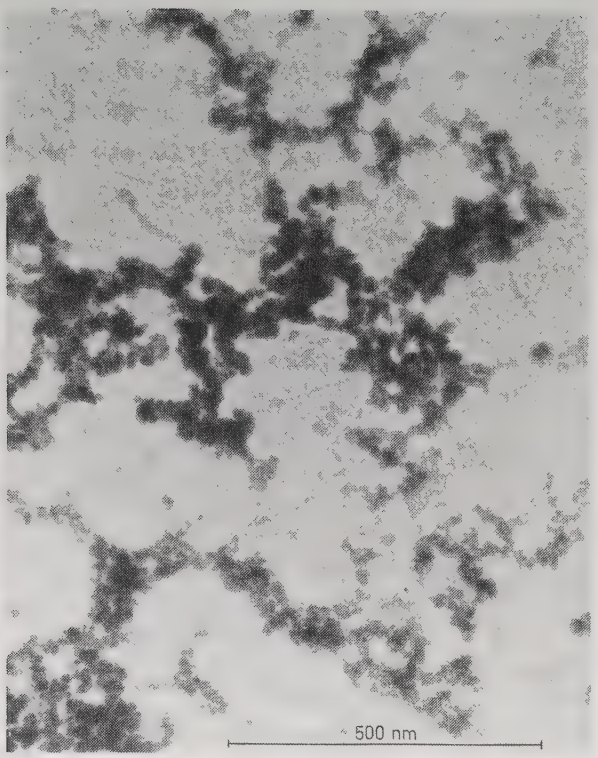


Fig. 24. - Visualisation du changement superficiel de la structure des micelles d'hydroxyde de Nb en présence de HDBP (HNO_3 : 3N, Nb : 10^{-4} M, HDBP/ Nb = 14) (Grossissement 180.000X)

lequel est inclus une quantité importante de solvant (HDBP, dodécane).

IV.3.2.2 - Paramètres influençant la coagulation des sols de niobium.

Nous allons maintenant rechercher les paramètres influençant la coagulation des sols de niobium par HDBP mais en diluant cette fois celui-ci dans du dodécane.

Les essais sont effectués dans les conditions suivantes :

- rapport des phases égal à 1
- temps de précipitation d'une heure
- concentration en HDBP total (HDBP total = $HDBP_{org}$ + $HDBP_{aq}$) 2.10^{-3} à 10 $g.l^{-1}$.
- acidité variable de 0,42 à 9 N.

Pour chaque acidité on effectue six essais de coagulation séparés correspondant chacun à une concentration totale de HDBP différente.

La quantité de niobium coagulée est calculée par bilan en tenant compte du niobium total et du niobium restant en phase aqueuse (lorsqu'on atteint la zone de solubilisation du précipité en phase organique, on déduit la quantité de Nb extraite en phase organique).

1° - Influence du coefficient de distribution de HDBP.

Le HDBP se distribue entre la phase aqueuse et la phase dodécane dans lesquelles il est injecté. Le coefficient de distribution D_{HDBP} est une fonction complexe de l'acidité et de la concentration en HDBP comme le montre la figure N°25.

[19] [61] [62]. On remarque qu'aux concentrations de HDBP etaux acidités pour lesquelles les coagulations des sols sont effectuées (HDBP $\leq 10^{-3}$ M et HNO_3 0,4 à 9 N) le coefficient de distribution est faible et varie peu ($D_{HDBP} = 10^{-2}$ à 8.10^{-2}). D_{HDBP} est très en faveur de la phase aqueuse, par conséquent la coagulation des sols se faisant dans cette phase ne sera pas limitée par une immobilisation impor-

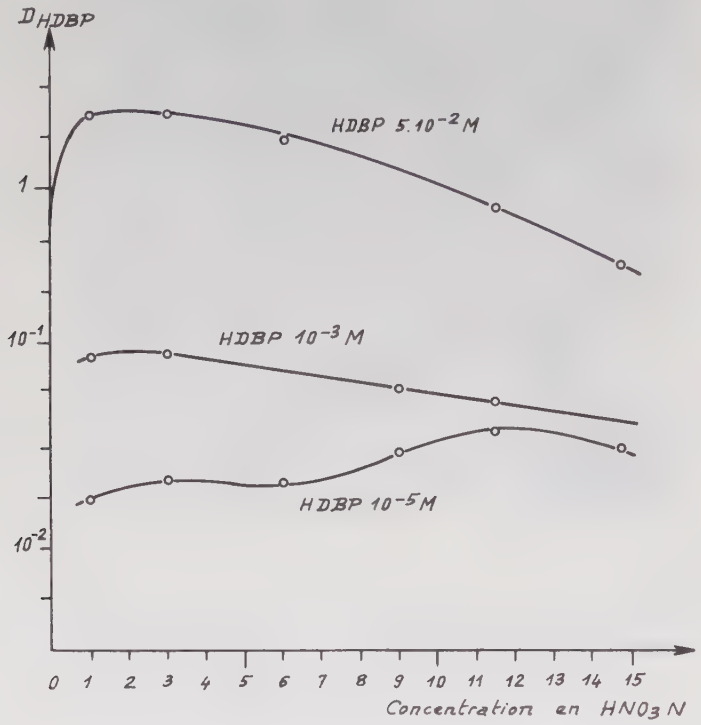


Fig. 25. - Distribution de HDBP entre le kérosène et une phase aqueuse nitrique [62].

tante de HDBP en phase organique.

(Nous verrons ultérieurement qu'avec le mélange TBP, HDBP les coefficients de distribution de HDBP sont très supérieurs à 1 et limiteront la disponibilité de HDBP en phase aqueuse et de ce fait atténueront la formation des précipités interfaciaux de Nb).

2° - Influence de la préparation des sols.

Nous avons déjà mis en évidence l'importance de la préparation des sols de niobium sur leurs caractéristiques au cours de l'étude des particules colloïdales par des méthodes physiques.

Sur la figure n° 26 nous avons reproduit plusieurs essais de précipitation effectués avec trois préparations de sols différentes. Les concentrations de Nb et HNO_3 sont respectivement de 0,9 . 10^{-4} M, et 3 N.

Nous voyons que le reproductibilité des coagulations est très aléatoire. Nous remarquons en outre qu'une quantité souvent importante de précipité est obtenue pour des faibles concentrations en HDBP (2 $mg.l^{-1}$). L'expérience montre que pour des teneurs encore plus faibles (0,2 $mg.l^{-1}$) la coagulation ne se fait pas.

On ne peut donc établir à partir de ces résultats très irréguliers une re-

lation simple régissant la coagulation des sols de Nb. Nous remarquerons que ces réactions spécifiques aux colloïdes ne sont en général pas stoechiométriques car elles proviennent d'une neutralisation des charges des particules qui se fait, soit par réaction chimique, soit pas adsorbtion et on ne peut évidemment pas préciser a priori la part de chacun de ces processus.

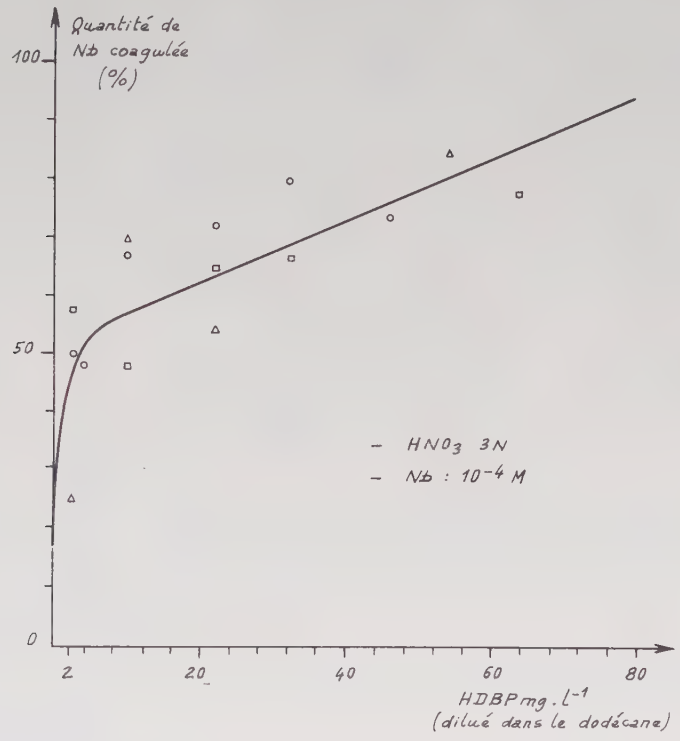


Fig. 26. - Reproducbilité des essais de coagulation.

3° - Influence de l'acidité des sols et du temps de réaction.

La figure n° 27a montre les variations des fractions de Nb coagulées en fonction de la concentration en HDBP introduite en phase organique. Nous voyons que pour toutes acidités des sols il existe une concentration de HDBP qui coagule la quasi totalité des particules ($\geq$ 88%) puis pour des concentrations plus importantes de HDBP le précipité se solubilise dans la phase organique. Nous pouvons remarquer que la position des maximums de précipité est une fonction croissante et à peu près linéaire de l'acidité (cf. fig. n° 27 b).

L'interprétation quantitative de ces résultats n'est pas possible car la reproductibilité, comme nous venons de le signaler, est très mauvaise. Néanmoins lorsqu'on multiplie ces essais on retrouve toujours le même profil des courbes et la quantité de Nb coagulée aux faibles acidités est toujours plus importante que celle qu'on obtient à forte acidité. Si bien que la position des maximums de précipité est toujours à peu près identique à celle qui apparaît sur la fig. 27 a.

Pour expliquer qualitativement cette particularité nous avons comparé sur la figure n°27 c les variations des mobilités électrophorétiques (variations qui sont à peu près linéaires entre 1 et 5 N. (cf. fig. 8, p. 26) et les variations des

quantités de HDBP correspondant à chaque maximum de précipité qui sont données sur la figure 27 b. Mais pour s'affranchir des constantes de proportionnalité de ces deux fonctions nous avons tracé ces courbes en portant en ordonnée les valeurs

$$\frac{u}{u_{(1\ N)}} \quad \text{et} \quad \frac{HDBP}{HDBP_{(1\ N)}}$$

qui sont données dans le tableau XII suivant :

TABLEAU XII

ACIDITES	1	2	3	5
Mobilité x $10^{-4} cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	0,27	0,50	0,66	1,1
conc. HDBP correspondante aux max. de précipité	$2,6.10^{-2} g l^{-1}$	$4,1.10^{-2} g l^{-1}$	$7.10^{-2}\ g l^{-1}$	$10.10^{-2}\ g l^{-1}$
$\frac{u}{u\ (1\ N)}$	-	1,86	2,44	4,07
$\frac{HDBP}{HDBP\ (1\ N)}$	-	1,58	2,69	3,86

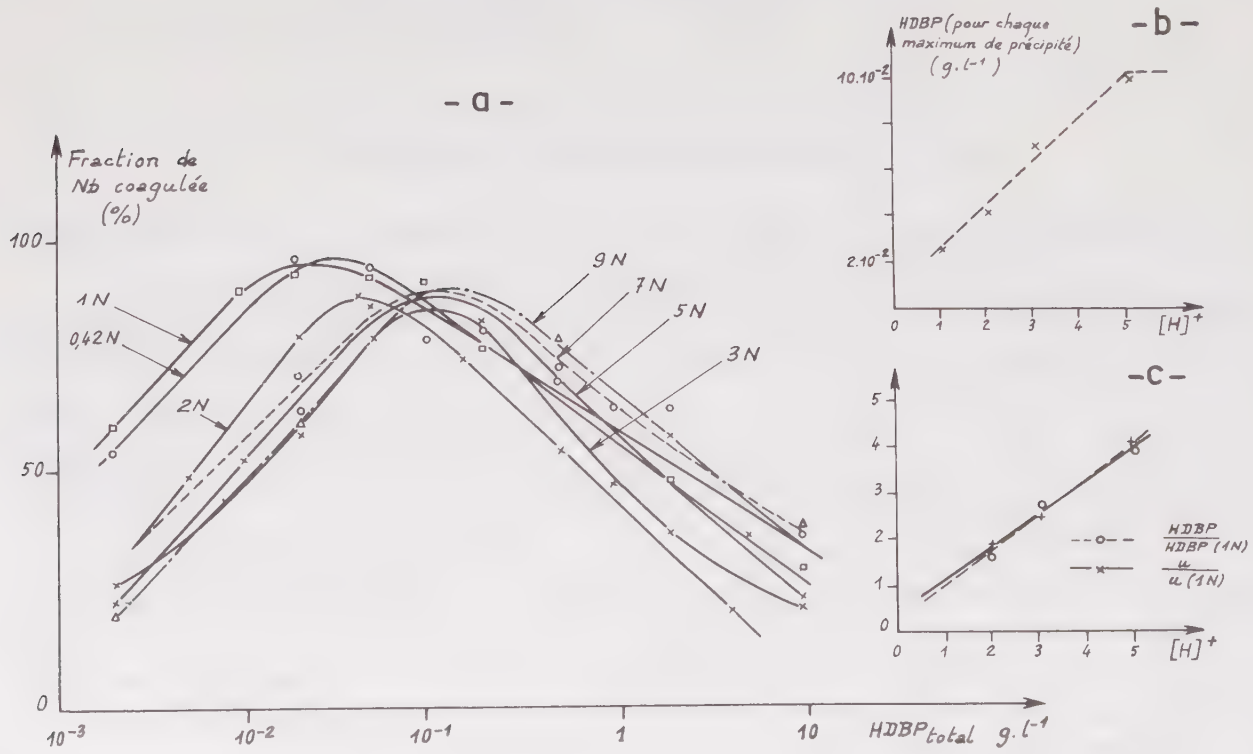


Fig. 27. - Précipitation des sols d'hydroxyde de niobium
Influence de l'acidité (Nb : $0,9.10^{-4}$ M).

On obtient ainsi des nombres sans dimension qui, en fonction de l'acidité, donnent des droites de même pente et qui sont sensiblement confondues (cf. fig.27c). Ce qui permet de voir que la quantité de HDBP qui est nécessaire à la coagulation de l'hydroxyde colloïdal de Nb, bien que non stoechiométrique, sera proportionnelle à la densité de charge des micelles.

Aux acidités inférieures à 1 N et supérieures à 7 N les mobilités des micelles sont nulles et pourtant la coagulation peut être totale. Ce qui signifie qu'au point isoélectrique (H^+ < 1 N) la densité des charges positives est minimum mais pas nulle. HDBP peut donc déplacer l'équilibre de dissociation ce qui permet la coagulation. Quant aux acidités élevées (H^+ > 7 N) comme nous l'avons dit précédemment, DBP^- remplace les ions NO_3^- sur les micelles, ce qui ne change pas fondamentalement le processus de coagulation.

Nous noterons enfin sur la figure n°28 que l'évolution dans le temps de la coagulation d'une solution nitrique 3 N et 0,9 10^{-4} M de Nb par une solution à

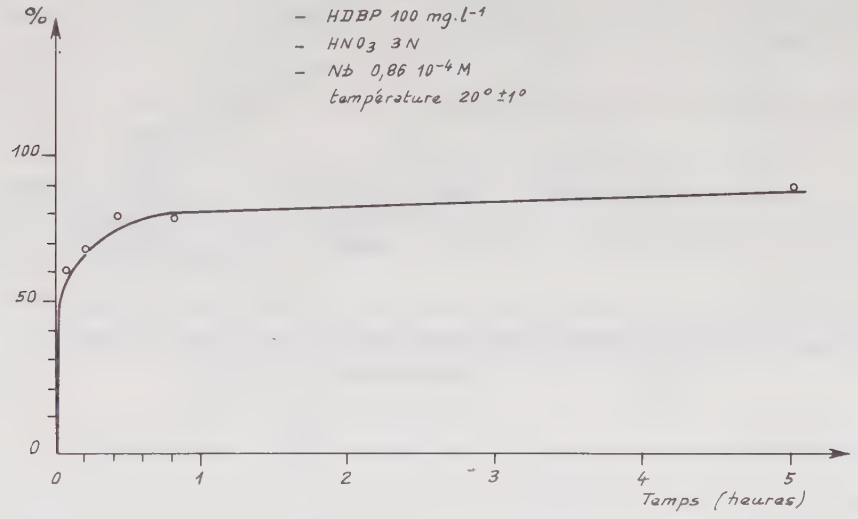


Fig. 28. - Cinétique de coagulation des sols de Nb par HDBP.

100 $mg.l^{-1}$ de HDBP dans le dodécane, indique que la coagulation n'est pas instantanée. Néanmoins le temps de précipitation d'une heure que nous avons choisi pour l'ensemble de nos essais semble suffisant.

4° - Influence de la concentration en Nb des sols sur la coagulation.

La figure n°29 montre l'influence de la concentration en Nb des sols. Les essais sont effectués pour des concentrations en niobium de 4,3 10^{-6} à 0,9 10^{-4} M, l'acidité est constante et égale à 3 N. Nous remarquons sur cette figure que la position des maximums de précipité est à peu près identique quelle que soit le concentration en Nb et correspond à une concentration de HDBP voisine de 100 $mg.l^{-1}$. Il semble malgré l'inversion des courbes obtenues aux concentrations 4,9 10^{-5} et 0,9 10^{-4} M en Nb qu'aux faibles concentrations de Nb la coagulation est moindre. Aucune explication n'est très satisfaisante. Mais il se peut qu'aux faibles concentrations les particules colloïdales aient des dimensions beaucoup plus petites. L'acide dibutyl-phosphorique se fixe sur elles mais les particules restent dispersées en phase aqueuse au lieu d'être regroupées en gel.

5° - Influence de la température sur les sols de Nb et sur leur coagulation par HDBP.

Les essais de coagulation sont toujours effectués dans les mêmes conditions, mais auparavant chaque solution colloïdale est maintenue à l'ébullition avec reflux pendant une heure, puis refroidie à la température ambiante.

Les résultats que nous avons obtenus sont reproduits sur la figure n°30. Les acidités des sols variant de 0,4 à 9 N et la concentration de Nb est fixée à 5,8 10^{-5} M.

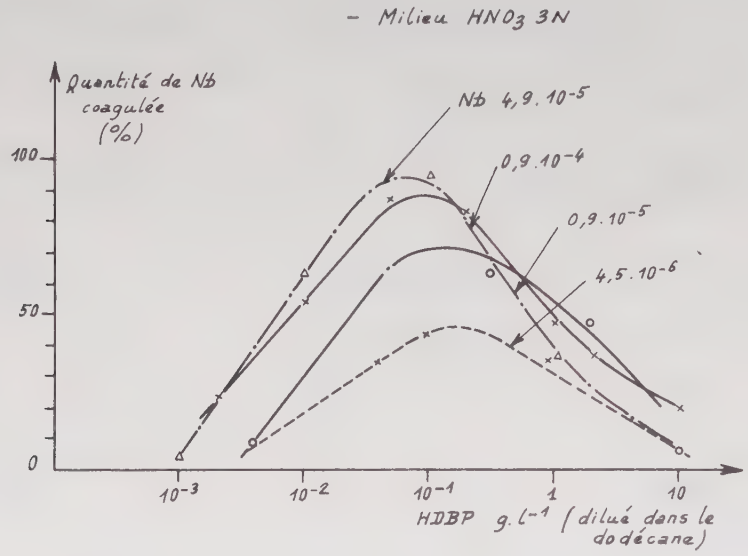


Fig. 29. - Précipitation des sols de niobium par HDBP
Influence de la concentration en niobium.

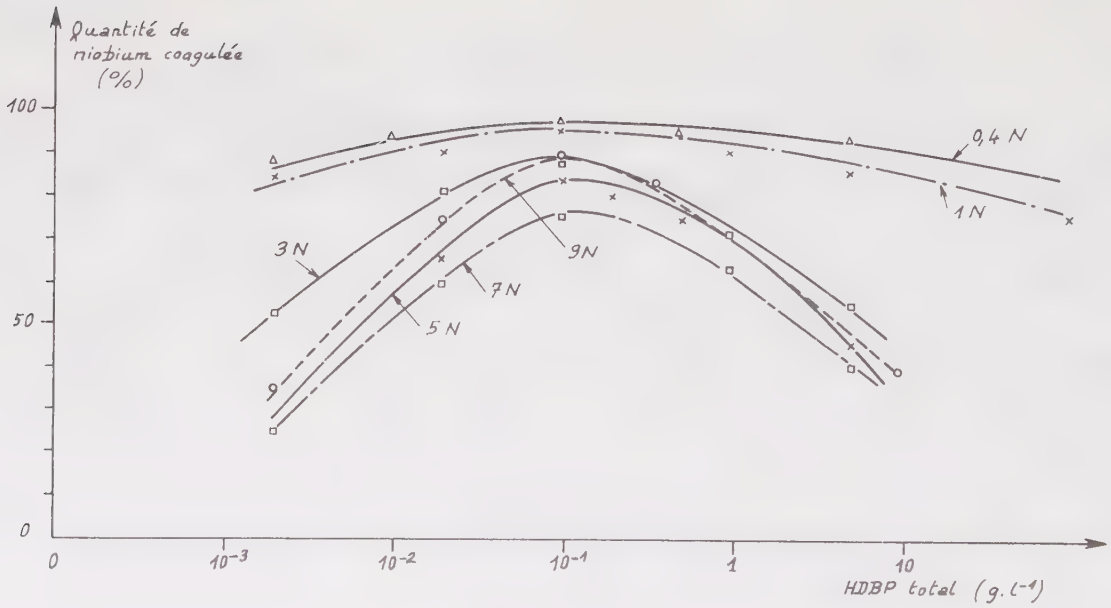


Fig. 30. - Précipitation des sols de Nb par HDBP.
Influence du chauffage des sols avant la précipitation.

Si nous comparons les figures 27 et 30 nous voyons qu'aux acidités supérieures à 1 N la coagulation et la solubilisation de l'hydroxyde de Nb ne sont pas altérées sensiblement par le prétraitement thermique des sols. Il n'en est pas de même aux basses acidités puisque les particules colloïdales sont presque totalement coagulées par une quantité très faible de HDBP (2 $mg.l^{-1}$). Après la coagulation nous remarquons que la solubilisation en phase organique, dans un excès de HDBP, est devenue très faible ($\sim$ 10 à 15 % pour 100 $g.l^{-1}$ de HDBP).

La stabilité des sols de Nb aux faibles acidités est donc profondément changée après leur traitement thermique. Cette instabilité est sans aucun doute liée à leur faible charge qui permet une agrégation micellaire beaucoup plus grande à chaud qu'à froid et par conséquent une floculation et une coagulation par HDBP beaucoup plus facile.

Il est à remarquer cependant que l'insolubilité du précipité dans un excès de HDBP dénote une modification probable de la structure des précipités puisque après coagulation le processus de solubilisation ne peut plus se faire. Il est donc vraisemblable que cette modification de structure soit en fait une destruction de l'état colloïdal et une évolution vers les formes cristallines de l'hydroxyde de niobium.

IV.3.3 - Etude de la zone de solubilisation des précipités en phase organique.

Nous avons remarqué précédemment que le comportement des sols de niobium dépendait de la concentration initiale de HDBP en phase organique et qu'ils pouvaient être coagulés ou extraits.

On a été amené à distinguer une zone de précipitation qui vient d'être évoquée et une zone de solubilisation du précipité en phase organique que nous allons examiner.

IV.3.3.1 - Hypothèses sur le mécanisme de solubilisation.

Nous avons rappelé précédemment les mécanismes réactionnels qui réglent généralement l'extraction des cations métalliques par l'acide dibutyl-phosphorique (cf. p. 48). L'extension de ces mécanismes à l'extraction de l'hydroxyde colloïdal de Nb peut expliquer la solubilisation du précipité interfacial en phase organique. L'extraction de Nb se décomposerait alors en deux étapes successives qui sont :

1ère étape : Coagulation des sols de Nb par HDBP qui peut être schématisée par la réaction de complexation suivante :

$$\left[(\text{Sols de Nb})^{a+}_{aq}\right] + a\ (\text{HDBP})_{aq} \rightleftarrows \underbrace{\left[(\text{Sols de Nb})\ a(\text{DBP})\right]}_{\text{gel regroupé à l'interface}} + a(H)^{+}$$

(ou a n'a pas une valeur connue et reproductible).

2ème étape : Solvatation du précipité selon la réaction

$$(1) \qquad \left[(\text{Sols de Nb})a(\text{DBP})\right] + x\ (\text{HDBP})_{org} \overset{Ks}{\rightleftarrows} \underbrace{\left[(\text{Sols de Nb})a(\text{DBP}),\ x(\text{HDBP})\right]}_{\text{soluble en phase organique.}}$$

IV.3.3.2 - Vérification des mécanismes de solvatation.

Pour vérifier cette hypothèse de solvatation et déterminer (x) dans la réaction (1) on a procédé à des essais de solubilisation du précipité dans une phase organique mais en absence de phase aqueuse. En présence de cette dernière il serait en effet difficile de connaître exactement la quantité d'acide organique nécessaire à la solubilisation du précipité du fait du partage de HDBP entre les deux phases.

L'hydroxyde colloïdalde Nb est tout d'abord coagulé à partir d'une solution 10^{-4} M en Nb et 5 N en HNO_3 et une phase organique contenant 100 $mg.l^{-1}$ de HDBP. Pour obtenir une quantié suffisante de précipité cette opération est effectuée avec un litre de chaque phase. Le précipité est isolé, lavé avec du dodécane avant d'être mis en suspension dans du dodécane. On ajoute ensuite des quantités connues de HDBP et on suit la solubilisation du précipité en fonction de la concentration en HDBP de la phase dodécane.

L'application de la loi d'action et de masse à l'équilibre (1) en exprimant l'activité de chacun des constituants et en prenant comme activité de référence celle du précipité égale à l'unité se traduit par :

$$\frac{((\text{sols de Nb a DBP}) \times (\text{HDBP})x)}{(\text{HDBP})^x} = K_s$$

Si b est la concentration en moles de HDBP ajoutées dans la phase organique, à b (1-y) moles de HDBP ayant réagi correspondent $\frac{by}{x}$ = c moles de précipité niobique solubilisé. Si nous confondons ensuite les activités et les concentrations nous obtenons alors :

$$\frac{[c]}{[b - x\ c]^x} = K_s$$

Comme expérimentalement on trouve cx très inférieur à b nous pouvons écrire

$$\frac{[C]}{[b]^x} = K_s$$

Le tracé logarithmique de la fonction $C = K_s\ (b)^x$ permet alors de déterminer la valeur réelle du coefficient de réaction x par des approximations successives.

La figure n°31 montre que la pente trouvée par cette méthode est égale à 0,93.

Le coefficient de HDBP dans la réaction (1) est donc 1. La valeur calculée de la constante apparente de réaction serait égale à $2,2\ 10^{-2} \pm 0,2\ 10^{-2}$ à 20°C, mais là encore on constate l'influence prépondérante que peut avoir la préparation des sols puisque la valeur de la constante de solubilisation varie sensiblement d'un essai à l'autre.

IV.3.3.3 - Influence de l'acidité des sols sur la solubilisation des précipités en phase organique.

La figure n°32 représente l'évolution de la fraction de Nb solubilisée en phase organique en fonction de la concentration totale $(HDBP)_T$ d'acide organique introduit dans le système,

$(HDBP)_T = HDBP_{org} + HDBP_{aq}$ + HDBP dans le précipité non solubilisé pour différentes acidités des sols. La concentration initiale de Nb est de $0,9\ 10^{-4}$ M.

Nous pouvons observer sur cette figure que d'une part la solubilisation ne se fait qu'après la précipitation quasi totale des particules si bien qu'elle débute pour des quantités totales de HDBP plus faibles aux acidités inférieures à 3 N qu'aux acidités supérieures. D'autre part les pentes des droites de solubilisation sont sensiblement plus grandes aux acidités comprises entre 3 et 5 N, ce qui indique une solubilité plus grande du précipité pour cette gamme d'acidité.

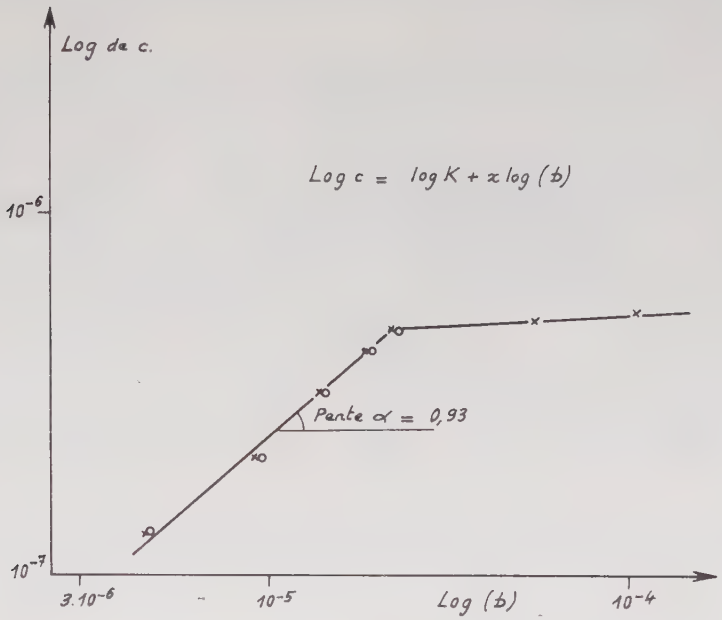


Fig. 31. - Solubilité du précipité niobique dans le HDBP.

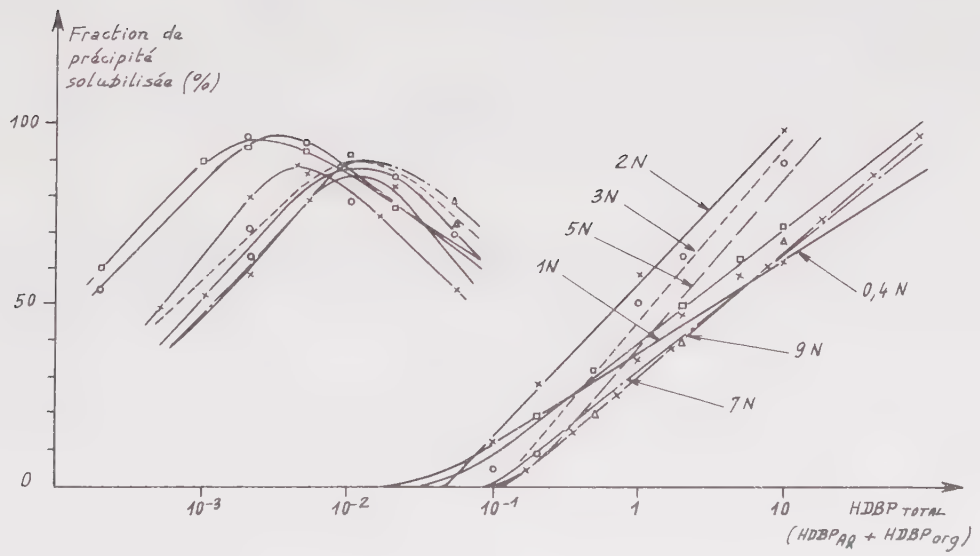


Fig. 32 - Solubilisation du précipité en phase organique en fonction de l'acidité des phases aqueuses et du titre en HDBP.

Aux acidités supérieures ou inférieures, la solubilité est moins importante et les pentes des droites de solubilité diminuent.

Cette particularité s'explique très bien si nous comparons d'une part les coefficients de distribution de HDBP à la concentration de $5\ 10^{-2}$ M en fonction $(H)^+$ et la fraction de Nb solubilisée en phase organique pour une même concentration de HDBP initiale (soit $10\ g.l^{-1}$ ou $4{,}76\ 10^{-2}$ M) dans la même gamme d'acidité.

Cette comparaison est reportée sur la figure n°33. On fait ainsi clairement apparaître que la quantité de Nb solubilisée en phase organique dépend essentiellement du coefficient de distribution de HDBP et par voie de conséquence de la présence de HDBP en phase organique qui sera liée à l'acidité des solutions colloïdales de Nb.

IV.3.4 - Réextraction du niobium par une phase aqueuse nitrique.

L'extraction du Nb par les acides butyl-phosphoriques conduit généralement à la rétention partielle de cet élément dans la phase organique. Nous allons vérifier si cette rétention existe vraiment, en réextrayant des phases organiques chargées en Nb à partir des solutions colloïdales d'hydroxyde.

Une solution organique de HDBP et de Nb (HDBP total environ 2 g.l et 5.10^{-5} M de Nb) est mise en contact avec une solution d'acide nitrique 0,4 N. Le rapport des phases $\frac{AQ}{ORG}$ est égal à 20. La réextraction des particules de Nb est lente puisqu'il faut plus de 4 heures pour atteindre l'équilibre. (fig. 34a). On retrouve en fait une partie du Nb à l'interface, l'autre partie est dispersée dans la phase aqueuse.

La figure n° 34b reproduit des essais de réextraction pour trois acidités des phases aqueuses de réextraction (0,4 - 3 - 9 N) et en fonction des rapports des phases auxquelles on a attribué les valeurs 1, 2, 5, 10 et 20. Le temps de contact des phases est d'une heure.

Ces expériences montrent que l'acidité des phases aqueuses a peu d'influence sur la réextraction et que d'autre part au delà d'un rapport des phases supérieur à 5 la réextraction n'est pas plus importante.

Ces différents essais de réextraction indiquent très bien qu'une fois les organosols de Nb formés il est assez difficile de les réextraire et nous retrouvons là une propriété assez générale des colloïdes qui réagissent souvent d'une façon peu réversible.

IV.4 - Extraction de l'hydroxyde colloïdal de Nb par le mélange TBP - DBP dilué dans le dodécane.

Les essais d'extraction sont effectués dans des conditions identiques à ceux des essais qui ont été menés avec le HDBP dilué dans le dodécane. On introduit cette fois-ci des quantités variables de HDBP dans un mélange constitué par du TBP dilué à 30% dans le dodécane.

On constate sur la figure n°35 qui donne quelques exemples des diagrammes obtenus en fonction de l'acidité des sols, que le processus d'extraction du Nb est semblable à celui que nous avons observé précédemment avec HDBP seul. En fonction de la teneur en HDBP du système la phase aqueuse s'épuise, les particules colloïdales de Nb sont coagulées à l'interface, puis le précipité se solubilise dans la phase organique.

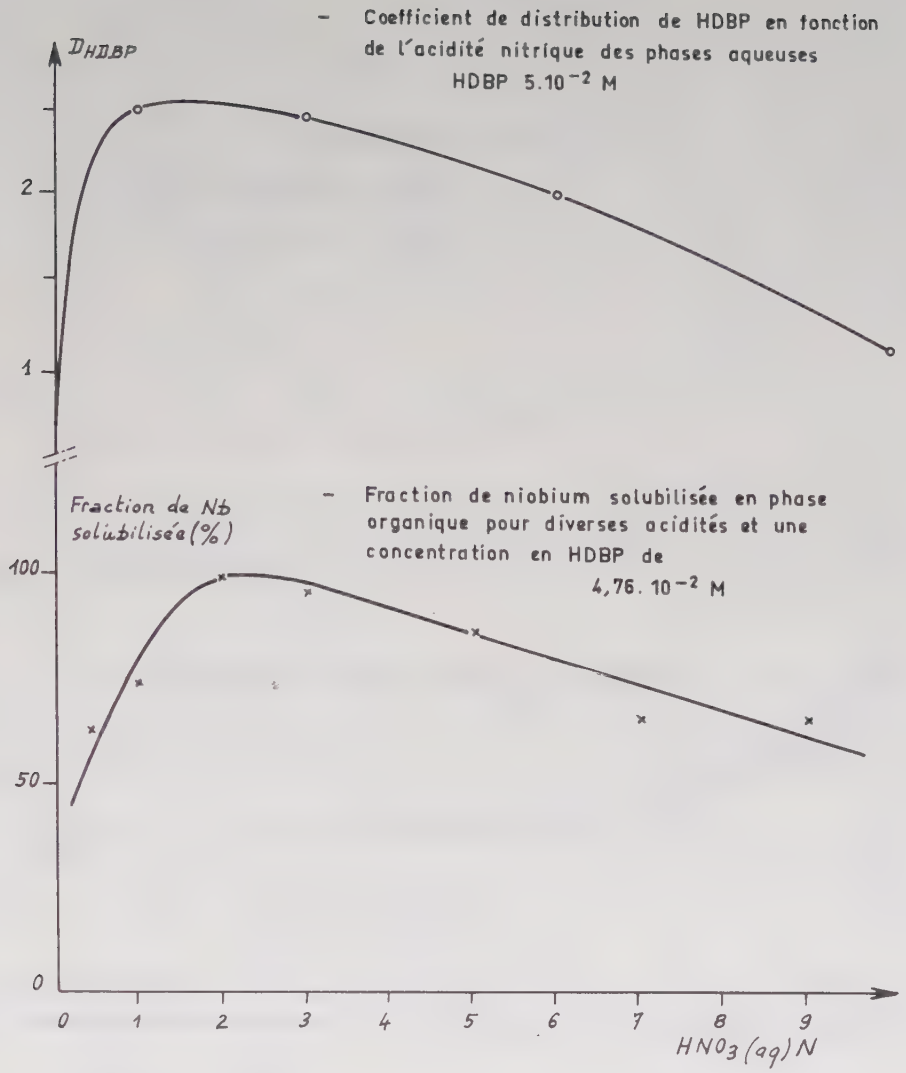


Fig. 33. - Comparaison entre le coefficient de distribution de HDBP et la fraction de niobium solubilisée en phase organique à diverses acidités.

Il faut cependant signaler trois particularités par rapport à ce que l'on avait observé au cours des extractions par HDBP seul :

1° - la quantité de niobium précipité est généralement inférieure à celle que l'on a obtenue avec HDBP seul ($\leq$ 65 % au lieu de 88-95 %)

2° - la précipitation des sols intervient pour des quantités plus importantes de HDBP

3° - la solubilisation du précipité est beaucoup plus grande dans le mélange TBP-DBP et elle débute avant que la phase aqueuse soit totalement épuisée en Nb et aussi avant que la précipitation soit maximum.

La figure N°36 représente les variations d'une part, de la quantité de Nb coagulée (36a) et d'autre part de la solubilisation du précipité en phase organique

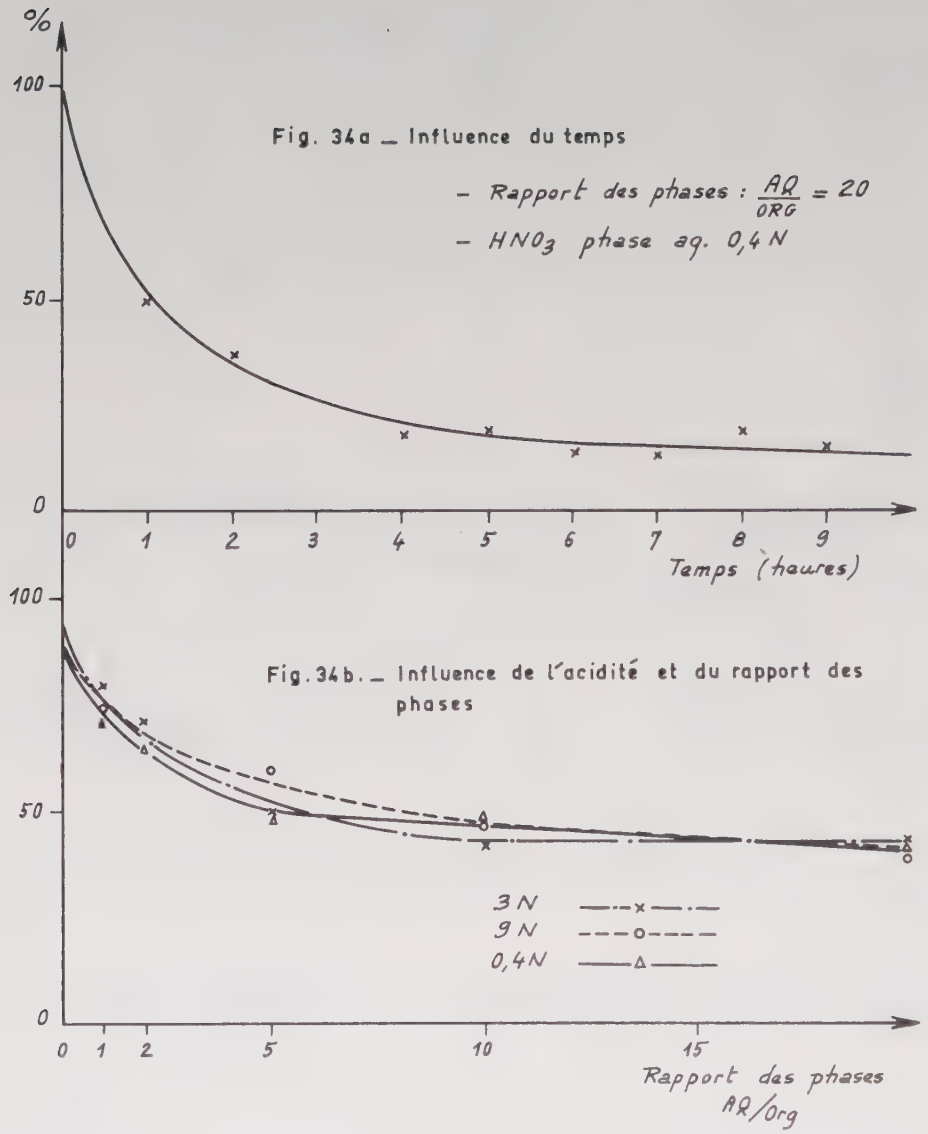


Fig. 34. - Réextration du niobium en phase aqueuse. Influence de l'acidité, du rapport des phases et du temps.

(36b) pour diverses acidités (0,4 à 8 N) et pour des concentrations en HDBP introduites dans la phase TBP dodécane qui varient de 0,1 à 8 $g.l^{-1}$. La concentration initiale du Nb en phase aqueuse est de 10^{-4} M.

Nous constatons que les positions des maximums de précipité ainsi que les courbes de solubilisation du précipité en phase organique se déplacent avec l'acidité des sols.

- Interprétation des résultats -

1° - Coagulation des sols de Nb pour le mélange TBP, DBP dodécane.

Nous avons pu établir précédemment que la précipitation des sols de Nb par

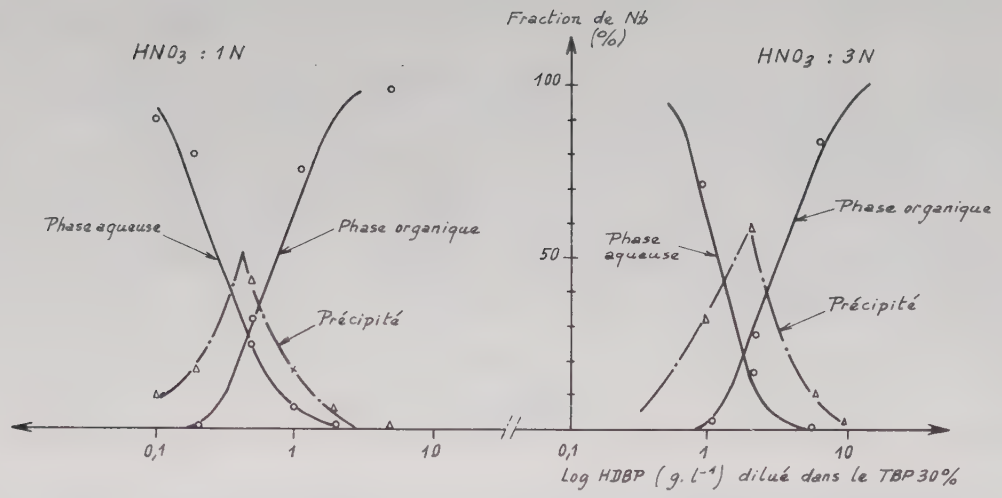


Fig. 35. - Exemples de répartition du niobium entre les phases aqueuses, organiques et le précipité quand la teneur en HDBP de la phase TBP varie (Nb : 10^{-4}M).

HDBP était régie principalement par la densité de charge des micelles (Cf § IV.3.2.2.). Par conséquent les teneurs maximums de particules coagulées étaient obtenues pour des quantités de HDBP proportionnelles à l'accroissement des charges, elles-mêmes proportionnelles à l'acidité des sols.

Nous allons voir maintenant que ces phénomènes se reproduisent en présence de TBP. Toutefois le HDBP s'extrait facilement dans le TBP et son influence en phase aqueuse sur la coagulation de l'hydroxyde de Nb s'en trouve considérablement limitée.

Afin de comparer la précipitation des sols de Nb par HDBP en présence ou non de TBP, nous avons regroupé dans le tableau XIII les quantités de HDBP qui sont

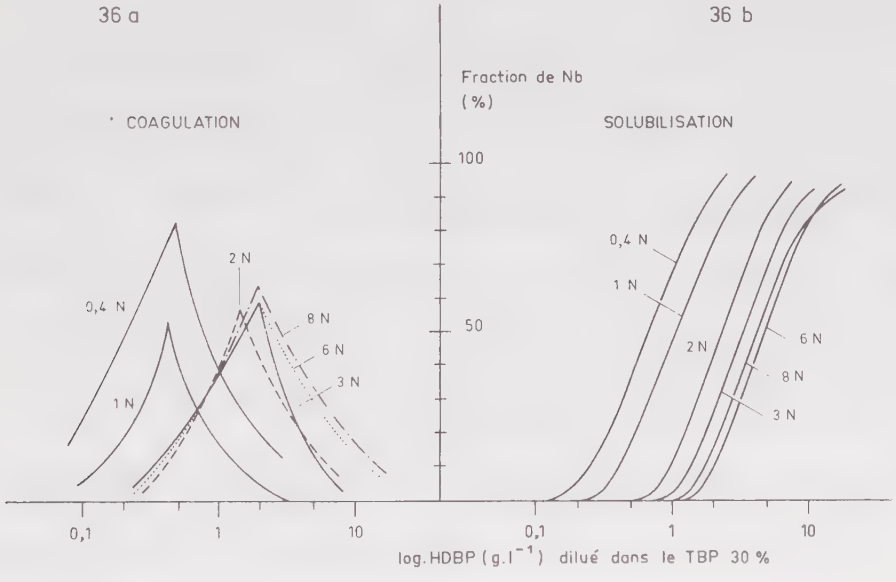


Fig. 36 - Influence de l'acidité des sols sur la coagulation et la solubilisation du niobium par HDBP dans le système d'extraction HDBP, TBP 30 % dans le dodécane.

nécessaires pour atteindre les teneurs maximums de précipité dans les deux cas et pour plusieurs acidités. A partir de ces quantités totales de HDBP, nous avons calculé et reporté dans ce tableau les concentrations effectives de HDBP en phase aqueuse. Pour ce calcul on a supposé, comme l'indique HARDY et SCARGILL [62], que D_{HDBP} était constant, quel que soit $(H)^+$ et la concentration de HDBP, et qu'il avait une valeur proche de 25 en présence de TBP 30 %. Sans TBP D_{HDBP} est très faible (cf. fig. 25, § IV.3.2.2) sa valeur est égale ou inférieure à 5.10^{-2}, c'est-à-dire qu'en l'absence de TBP la concentration de HDBP en phase aqueuse est sensiblement égale à la concentration totale de HDBP.

TABLEAU XIII

$(H)^+$	SYSTEME HDBP dodécane		SYSTEME HDBP, TBP 30% dilué dans le dodécane	
	conc. HDBP pour obtenir la teneur maximum de précipité g 1^{-1} (cf. tableau X)	Conc. HDBP en phase aqueuse g.1^{-1}	conc. HDBP pour obtenir la teneur maximum de précipité (g.1^{-1}) (cf.fig. 36 a)	conc. de HDBP en phase aqueuse (g 1^{-1}) D_{HDBP} = 25
0,4-1 N	$2,6\ 10^{-2}$	$2,6.10^{-2}$	0,5	$1,92\ 10^{-2}$
2 N	$4,1\ 10^{-2}$	$4,1\ 10^{-2}$	1,4	$5,38\ 10^{-2}$
3 N et plus	7 à $10\ 10^{-2}$	7 à $10\ 10^{-2}$	2	$7,7\ 10^{-2}$

Nous pouvons voir que lesconcentrations de HDBP en phase aqueuse pour lesquelles les teneurs de précipité sont maximums sont du même ordre de grandeur que ce soit avec ou sans TBP.

Ce qui nous amène à conclure qu'en présence de TBP le processus de coagulation des sols de Nb par HDBP n'est pas changé. La quantité de HDBP nécessaire à la précipitation est donc encore proportionnelle à la charge des micelles. Le glissement des maximums de précipité vers des quantités de HDBP plus importantes en présence de TBP ne résultant que de l'accroissement très grand des coefficients de distribution de l'acide organique en présence de TBP.

Nous remarquons cependant sur les figures 35 et 36 que les teneurs de précipité sont moindres en présence de TBP. La fraction des sols restante se distribuant entre la phase aqueuse et la phase organique, ce qui montre que le TBP limite malgré tout la coagulation de l'hydroxyde colloïdal de Nb.

2°. Solubilisation du précipité en phase organique.

Par comparaison avec le système HDBP dodécane, la solubilisation du précipité en phase organique en présence de TBP se caractérise par :
- un début de solubilisation avant que la phase aqueuse soit totalement épuisée en niobium
- une solubilité plus grande pour une même teneur en HDBP total (HDBP aq + HDBP org)

- des droites de solubilité de pente à peu près constante se déplaçant avec l'acidité des sols (cf. fig. 36).

Ces particularités résultent aussi de l'accroissement du coefficient de distribution du HDBP en présence de TBP qui, comme nous venons de la voir, limite la concentration de HDBP en phase aqueuse et retarde la précipitation. La concentration de HDBP en phase organique inversement sera toujours importante et la solubilisation partielle du précipité pourra alors intervenir au fur et à mesure de la formation du gel. Par suite lorsqu'on accroît la concentration totale de HDBP la solubilité augmente beaucoup plus vite qu'en l'absence de TBP puisque D_{HDBP} ne limite plus la solubilisation. Comme D_{HDBP} a une valeur sensiblement constante les droites de solubilité auront une pente constante ; leur décalage avec l'acidité des sols ne s'expliquant que par le déplacement des précipitations avec la charge des sols.

IV.5 - Conclusions sur l'étude de l'extraction des sols de Nb par les composés butyl-phosphoriques.

En présence de TBP dilué à 30 % dans le dodécane les sols de niobium ne sont ni extraits ni floculés. Il n'en est plus de même lorsque la phase organique est constituée par du HDBP dilué dans le dodécane. Pour des teneurs faibles de HDBP nous avons remarqué que les sols sont coagulés sous forme d'un composé blanc gélatineux se regroupant à l'interface des extractions. Dans un excès d'acide dibutyl-phosphorique ce précipité peut se redissoudre et être extrait par la phase organique. On a défini ainsi deux zones distinctes qui correspondent respectivement à la coagulation de l'hydroxyde de Nb et à la solubilisation du précipité dans la phase organique.

Nous avons montré que la précipitation des sols de Nb par HDBP était une réaction typiquement colloïdale. Les micelles positives qui sont par nature partiellement hydrophiles sont complexées superficiellement par les anions DBP^- et deviennent localement organophiles. Cette double affinité provoque l'orientation et le regroupement des particules colloïdales aux interfaces sous forme de gel dans lequel est inclus une part importante de solvant.

Cette réaction dont la reproductibilité quantitative est assez aléatoire n'est évidemment pas stoechiométrique mais la quantité de HDBP nécessaire à la coagulation des sols est à peu près proportionnelle à l'acidité des sols, autrement dit proportionnelle à la densité de charge des granules. Le fait que la charge des particules est annulée aux fortes acidités nitriques par la formation du complexe superficiel ($Nb(OH)_4NO_3$) ne change pas fondamentalement le processus réactionnel car DBP^- qui est un complexant fort se substitue aux anions $(NO_3)^-$.

La réaction de solubilisation du précipité en phase organique est une réaction de solvatation par l'acide organique HDBP, qui peut être schématisée de la manière suivante :

$$[\text{Sol de Nb, n (DBP)}] + \text{HDBP} \rightleftarrows [\text{Sol de Nb n (DBP), (HDBP)}]$$

précipité interfacial — organosol

où n n'a pas une valeur reproductible et connue.

Une fois extraits les organosols de Nb sont difficilement réextraits et on observe une rétention du niobium dans la phase organique.

Dans le mélange TBP, HDBP dodécane, le comportement général du niobium n'est pas profondément changé. Néanmoins la haute valeur du coefficient de distribution de HDBP en présence de TBP limite la coagulation des sols mais accroît leur solubilité en phase organique. Les deux zones que nous avons distinguées précédemment se recouvrant alors.

V - CONCLUSION GENERALE.

Partant de la formation hypothétique de niobate au sein des combustibles irradiés, nous avons examiné plus particulièrement le comportement du niobium dans les milieux nitriques ainsi que dans les milieux d'extraction comportant des composés organophosphoriques (TBP, HDBP) du dodécane et une phase nitrique. Ces milieux correspondent à ceux du retraitement des combustibles nucléaires.

En phase nitrique seule nous avons vu que l'hydrolyse des niobates conduisait à la formation d'hydroxyde de niobium restant à l'état colloïdal. Les sols obtenus qui sont peu reproductibles et très polydispersés résultent de l'agrégation des micelles élémentaires ayant une taille comprise entre 15 et 30 nm. Les agrégats micellaires d'hydroxyde qui ont une taille moyenne de 500 nm peuvent s'ioniser et former superficiellement des sites cationique $[Nb(OH)_4]^+$ dont la formation est maximum aux acidités voisines de 5 N. Aux acidités supérieures les ions $(NO_3)^-$ neutralisent ces sites ionisés $[Nb(OH)_4]^+$ et il y a formation d'un complexe superficiel $[Nb(OH)_4\ NO_3]$. Les sols deviennent alors très instables et sont floculés par les ions $(NO_3)^-$.

En présence d'une phase organique on a remarqué le rôle prépondérant de HDBP qui complexe localement les micelles et provoque leur coagulation. Lorsque cet acide organique est présent en quantité suffisante il forme un organosol qui est extrait.

La formation, les caractéristiques et les propriétés d'extraction par HDBP des sols d'hydroxyde de niobium que nous avons définies dans notre étude, peuvent expliquer les phénomènes que l'on observe généralement avec le niobium de fission au cours du retraitement des combustibles nucléaires.

L'instabilité des isotopes du Nb en milieu nitrique apparaît nettement au cours de la dissolution des combustibles. A ce stade il doit se former probablement des hydroxydes colloïdaux qui ne sédimentent pas et qui ne sont pas arrêtés par les filtres classiques (porosité 10 µm) utilisés dans les usines.

Au niveau des extractions ces composés colloïdaux s'amassent aux interfaces, s'extraient en partie dans le milieu organique et ceci d'autant plus lorsqu'ils se trouvent en présence d'une forte quantité de HDBP.

Le niobium extrait en phase organique se réextrait assez difficilement (rétention colloïdale de l'élément dans la phase organique) et se retrouve dans les traitements alcalins du solvant.

Nos études ne font pas paraître de solutions qui puissent atténuer l'extraction parasite du niobium sans changer fondamentalement le procédé de traitement utilisé (procédé Purex).

Le rôle prépondérant que joue HDBP dans l'extraction du niobium montre cependant que l'on a intérêt à diminuer autant que possible la dégradation du TBP

dans les extractions du premier cycle. L'utilisation d'extracteurs dépourvus de zones calmes qui limite la décomposition radiochimique du TBP va par conséquent dans le sens souhaité et devrait permettre une décontamination satisfaisante du niobium.

On pourrait aussi éventuellement envisager d'agir au niveau de la dissolution en prolongeant l'ébullition afin de favoriser la floculation des composés colloïdaux (floculation qui pourrait être aussi obtenue par l'ajout de composés tels que : gelatine, silice, etc...). Le niobium pourrait alors être en partie éliminé avec les insolubles sur des filtres de faible porosité.

A N N E X E

A - PRODUITS DE REACTIFS UTILISES

1 - Produits et réactifs utilisés pour la préparation des solutions de Nb

Les solutions de niobate de potassium sont préparées à partir du pentachlorure $NbCl_5$ de pureté 99,99 % de chez SOCHIBO.

Le traceur $^{95}_{41}Nb$ est fourni par le département des Radioéléments du C.E.A. Il est en solution chlorhydrique 1 N. Il est obtenu sans entraîneur et l'activité spécifique des solutions est en général de 1 mCi/cm^3.

Les autres réactifs (soude, potasse, acide nitrique, etc...) sont des produits classiques pour un laboratoire de chimie. Ils ont été cependant choisis parmi les produits de qualité R P (Prolabo) ou équivalent pour d'autres marques.

2 - Produits et réactifs utilisés pour les extractions et méthodes de purification

Le dodécane industriel est un mélange d'hydrocarbures isomères. Il a été distillé à la pression atmosphérique. On recueille la tranche distillation comprise entre 195 °C et 210 °C.

Le TBP utilisé est d'assez bonne pureté et provient de la Sté anglaise BDH. Pour augmenter sa pureté, on le distille sous vide partiel dans les conditions suivantes :

- pression : 5 mm de mercure
- température : < 140 °C dans le liquide
  120 °C en phase vapeur en bout de la colonne de distillation

L'acide dibutyl phosphorique HDBP est commercialisé par la Sté Prolabo ; c'est un mélange de HDBP et de H_2MBP qu'il faut séparer.

Pour cela on extrait HDBP par le tétrachlorure de carbone à partir d'une phase aqueuse contenant les deux acides organiques, H_2MBP reste en phase aqueuse [64]. La phase organique contenant HDBP est ensuite salifiée par une solution de NaOH 3 N, lavée avec du CCl_4, puis acidifiée par HNO_3 3 N, afin de remettre HDBP sous la forme acide. Il est extrait une seconde fois par CCl_4. La phase organique est ensuite filtrée sur charbon actif, lavée à l'eau distillée. HDBP est récupéré par évaporation de CCl_4 sous vide à 35 °C environ. Sa pureté est en général supérieure à 98 %.

B - METHODES ANALYTIQUES

I - Dosage du niobium en milieu alcalin

Les solutions mères de niobate de potassium que nous avons utilisées se caractérisent par une concentration assez faible en Nb (5.10^{-3} à 10^{-3} M) et une activité β du ^{95}Nb importante (10 à 30 $mCi.l^{-1}$). La mauvaise précision des méthodes

gravimétriques aux basses concentrations ainsi que les risques d'irradiation et de contamination nous ont contraint à procéder au dosage des solutions niobiques par fluorescence X.

Au préalable il est nécessaire de constituer un étalon primaire de niobate de potassium (5.10^{-2} à 10^{-2} M en Nb et 2 M en potasse) et dont la concentration exacte en Nb sera déterminée par gravimétrie au cupferron. Cette solution servira pour l'étalonnage des mesures par fluorescence X.

1 - Gravimétrie du niobium au cupferron [65]

La prise d'essai doit contenir au moins 50 mg de Nb. A la prise d'essai on ajoute 50 cm^3 d'eau distillée, 1 à 2 g acide tartrique et 50 cm^3 d'acide chlorhydrique à 10 %. On refroidit la solution à 15 °C avec de la glace, on ajoute ensuite de la pulpe de papier puis une solution chlorhydrique de cupferron (il faut 1 g de cupferron pour 50 mg de Nb_2O_5).

Le précipité obtenu est filtré, puis lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 10 % et contenant 0,1 % de cupferron. Le précipité est ensuite séché doucement et enfin calciné à 900-1 000°. Le résidu Nb_2O_5 est ensuite pesé et on en déduit le titre en Nb de la solution à ± 0,5 % près.

2 - Dosage par fluorescence X

La valeur de l'angle θ du goniomètre (θ venant de l'équation de BRAGG $2 d \sin.\theta = K \lambda$) correspond pour la raie Kα du Nb à 21° 44'.

A partir de la solution de niobate de potassium étalonnée par gravimétrie au cupferron, on prépare par dilution plusieurs solutions de Nb dont la concentration en KOH est égale à 0,2 M. On peut alors établir à partir de ces solutions de concentration connue la valeur des taux de comptage en fonction des concentrations (droite d'étalonnage).

Les solutions radioactives de niobate de potassium de concentration assez faible pourront par comparaison des taux de comptage avec la droite d'étalonnage être dosées avec une précision de ± 10 % et sans risque important d'irradiation ou de contamination.

II - Dosage du niobium en milieu nitrique

Les concentrations sont trop faibles (10^{-6} à 10^{-4} M) pour être dosées chimiquement. La concentration de Nb en milieu nitrique sera déterminée par le facteur de dilution de la solution mère de niobate de potassium dosée par fluorescence X.

L'activité β en ^{95}Nb de chaque solution nitrique de Nb sera mesurée et toute variation de concentration au cours des expériences sera repérée par la variation de l'activité du ^{95}Nb.

- Mesures des activités par comptage β du ^{95}Nb

Les mesures d'activités du ^{95}Nb sont effectuées sur un compteur Geiger-Muller à fenêtre. On prélève 10 µl de solution à analyser qui sont ensuite déposés sur un disque d'acier inoxydable puis séchés par infra-rouge.

Le disque est introduit dans le compteur dont le détecteur est blindé par 10 cm de plomb afin de ne pas être influencé par la radioactivité ambiante.

La nature statistique du comptage des particules β émises limite la précision. L'incertitude relative est égale à :

$\frac{\sqrt{n}}{n}$ (n étant le nombre des désintégrations comptées).

Comme le rendement de ces compteurs est faible ∿ 4 % on aura donc tout intérêt à accroître les temps de comptage afin que n ait une valeur minimum de 1 000 et que par suite l'incertitude soit < 1 %. Les mesures seront faites sur deux dépôts différents et les comptages seront répétés plusieurs fois.

III - Dosage des réactifs et des acides organiques

Les dosages des acidités nitriques des solutions aqueuses se font par acidimétrie classique par la soude.

Le dosage du TBP dilué dans le dodécane se fait aussi par acidimétrie. On sature la phase organique par trois contacts avec HNO_3 8 N. L'acide nitrique du complexe (HNO_3, TBP) est alors dosé par la soude en diluant une aliquote de la phase organique chargée dans l'alcool. Le point équivalent est repéré par potentiomètrie ou à l'aide d'un indicateur coloré.

Pur, en solution dans le dodécane ou dans l'eau, HDBP sera dosé par acidimétrie. Les solutions de concentration faible ont été préparées par la dilution d'une solution de titre connu.

C - ELECTROPHORESE SUR SUPPORT APPLIQUEE A L'ETUDE DES SOLUTIONS NITRIQUES DE NIOBIUM

I - Paramètres influençant l'électrophorèse sur support :

Influence de la température : flux hydrodynamique

Le passage du courant provoque un échauffement de l'électrolyte et du support par effet joule ($Q = \frac{RI^2}{J}$ si cette chaleur n'est pas dissipée, elle s'accompagne d'une évaporation du solvant ou à la limite si l'électrolyte est très conducteur il peut y avoir destruction du support électrophorétique. L'appauvrissement du solvant provoque une compensation hydrodynamique et le courant liquide ainsi créé est maximum au niveau des bacs et va en diminuant vers le centre.

La vitesse expérimentale des particules sera donc la somme algébrique de deux vitesses.

V expérimentale = V réelle ± V hydrodynamique

AUDUBERT [45] montre qu'en fonction du point considéré on a :

$$V_{hydrodynamique} = Vo\ e^{-k'x} - Vo\ e^{k'(1-x)}$$

où Vo est la vitesse du flux à l'origine

k' est une constante proportionnelle à la chaleur dégagée

l la longueur du support

x la position de l'ion par rapport à une extrêmité de la bande

Nous voyons que pour une valeur $x = \frac{1}{2}$ la vitesse hydrodynamique est nulle.

Facteur de tortuosité

Le déplacement des particules à travers les capillaires du support est un déplacement apparent.

Pour obtenir le déplacement vrai tel qu'il est obtenu en phase liquide il est nécessaire d'introduire un facteur correctif appelé facteur de tortuosité, qui traduit la sinuosité du déplacement de la particule dans les capillaires d'un support donné (alors que ce déplacement est rectiligne en phase liquide).

le facteur de tortuosité est égal à :

$$\alpha = \frac{l}{l'} = \frac{u \text{ (phase liquide)}}{u' \text{ (sur support)}}$$

où l et l' sont respectivement les déplacements en phase liquide et sur support.

II - Conditions des essais

1 - Choix du support

Les supports en fibre de verre sont intéressants par leur inertie chimique, cependant la taille importante des pores en font des papiers épais dont la résistance électrique est faible lorsqu'ils sont imbibés d'électrolyte.

En fait notre choix s'est arrêté aux bandes d'acétate de cellulose du type HAWP de chez Millipore (largeur 2,5 cm). Ces bandes ont une porosité très régulière (0,45 µm) et une faible épaisseur, ce qui permet d'obtenir une imbibition régulière et une intensité de courant beaucoup plus faible qu'avec les fibres de verre.

De plus des travaux récents [66] d'électrophorèse en milieu acide nitrique ont montré que ce support se comportait bien jusqu'à des acidités de 12 N.

2 - Mesure du flux hydrodynamique

Nous avons vu que la vitesse d'un ion est la somme de deux vitesses :

$$V_{exp} = V_{réelle} \pm V_{hydro}$$

Il faut donc, pour déterminer la vitesse réelle d'un ion connaître V hydrodynamique en chaque point du support.

Pour cela nous avons étudié la migration de molécules électriquement neutres telles que H_2O_2. Cette molécule migre sous la seule influence du flux hydrodynamique. Les fronts de migration sont développés par pulvérisation d'une solution d'iodure de potassium sur le support.

La figure n° 37 représente des exemples de variation de V.hydrodynamique tout au long du support. Ces courbes correspondent à l'équation que nous avons donnée précédemment. La mesure du flux hydrodynamique est effectuée pour chaque solution nitrique.

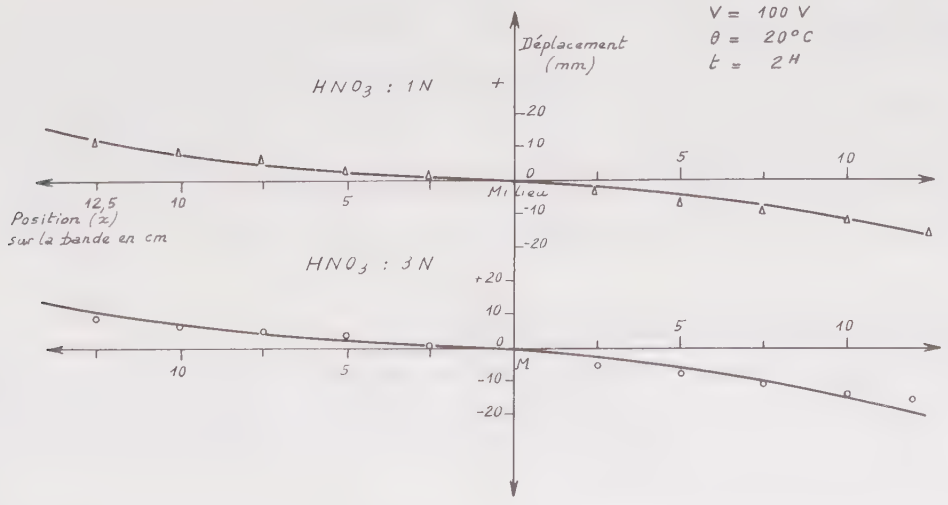


Fig.37 - Déplacement de H_2O_2 sous l'action du flux hydrodynamique

3 - Homogénéité du champ électrique

La détermination des mobilités électrophorétiques nécessite une répartition uniforme du champ électrique dans le support.

L'homogénéité de la résistance tout au long du support permet d'assurer la régularité du champ électrique. Pour cela il faut que :

- sa température soit constante
- son imbibition soit régulière
- la concentration et la nature du dépôt ne conduisent pas à une variation locale importante de la résistance.

Compte tenu de ces données les conditions que nous avons adoptées sont :
ddp maximum de 150 V (le champ est de 4 $V.cm^{-1}$ et la puissance dissipée dans le support est de 0,2 watt par cm^2 pour la résistivité minimum de l'électrolyte) ;
l'imbibition du support par l'électrolyte est faite sous vide ;
la température du support est régulée à 20° ± 1° à l'aide d'un cryothermostat. (Pour que l'évacuation des calories soit efficace il faut que l'adhérence des plaques réfrigérantes soit totale, ce qui est assuré par l'intermédiaire du coussin pneumatique, en appliquant une pression de 50 $g.cm^{-2}$) ;
- le volume du dépôt est au maximum de 10 µl.

Afin de s'assurer du bon déroulement de chaque essai la température et le champ électrique sont mesurés plusieurs fois pendant la durée de l'expérience et tout au long du support. Ces mesures sont faites, d'une part avec les sondes thermiques enchassées dans le bâti de l'appareil d'électrophorèse et d'autre part avec des petites électrodes de platine (cf fig. n° 3, p.21).

4 - Identification des zones de migration

La localisation des taches de migration peut être obtenue par différentes techniques, parmi elles citons : la révélation chimique et la détection par comptage proportionnel des traceurs radioactifs.

Comme les solutions nitriques de Nb sont tracées par l'isotope radioactif $^{95}_{41}Nb$ émetteur $\beta\gamma$ nous avons choisi la seconde méthode.

Après chaque expérience la bande d'électrophorèse est découpée en lamelles de 5 millimètres de large qui sont chacune numérotées et comptées à l'aide d'un compteur à fenêtre du type Geiger et Muller. Les distances de migration sont ainsi définies avec une précision assez bonne, d'autant qu'en général on procède à plusieurs dépôts de 10 µl espacés de 5 cm sur la même bande. Après correction des flux hydrodynamiques on obtient un déplacement moyen correspondant à la mobilité moyenne.

5 - Détermination du facteur de tortuosité

Afin d'accéder aux mobilités réelles, nous avons déterminé le facteur de tortuosité introduit par le support HAWP. Pour cela on effectue l'électrophorèse des ions Ag^+, Cu^{++} et Cd^{++} l'électrolyte porteur étant KNO_3 5.10^{-2} M. La ddp est de 150 V. La migration se fait pendant 1 h.

Les résultats que nous avons obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

Cation	Mobilité sur papier HAWP ($u'_{20°}$)	Mobilité sur papier HAWP (15°) réf.[67]	u Mobilité théorique en phase liquide	$\frac{u}{u^r}$ =
Ag^+	$4,8.10^{-4}$ $cm^2V^{-1}S^{-1}$	$4,77.10^{-4}$	$5,9 .10^{-4}$	1,23
Cu^{++}	$3,6.10^{-4}$ "	$3,3 .10^{-4}$	$4,8 .10^{-4}$	1,33
Cd^{++}	$3,7.10^{-4}$	$3,3 .10^{-4}$	$4,85.10^{-4}$	1,31

On en déduit que la valeur moyenne du facteur de tortuosité α est de 1,29.

D - ULTRAFILTRATION ET MESURE DES INDICES DE REFRACTION

L'ultrafiltration des divers réactifs nécessaires en diffusion de la lumière est effectuée sous pression dans un appareil en acier inoxydable fabriqué par la Sté Millipore.

Les membranes proviennent de la même société et sont en acétate de cellulose, la taille des pores est selon les cas de 10 nm et 50 nm.

Les indices de réfraction sont mesurés avec un refractomètre OPL modèle normal (Sopelem). L'erreur est de $1,5.10^{-4}$. Les mesures sont relatives à la raie D du sodium mais l'appareil donne la valeur de la dispersion entre les raies C et F de l'hydrogène, ce qui permet l'interpolation à la longueur d'onde désirée.

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES UTILISES

TBP	phosphate tributylique
HDBP	acide dibutyl-phosphorique
$T^{1}/_{2}$	période d'un isotope radioactif
F.D	facteur de décontamination (cf p.6)
g	accélération de la pesanteur (9,81 $m.s^{-2}$)
m	masse d'une particule
S	constante de sédimentation (exprimée en $10^{-13} s^{-1}$)
η	viscosité relative
α	facteur de tortuosité
$\bar{u}$	mobilité moyenne exprimée en $cm^2.v^{-1}.s^{-1}$
λ_o	longueur d'onde dans le vide
n	indice de réfraction
λ	longueur d'onde dans un milieu d'indice n
I_θ	intensité de lumière diffusée à l'angle θ
I_o	intensité de lumière diffusée à l'angle θ par le solvant pur
R_θ et ΔR_θ	rapport de Rayleight à l'angle θ et différence des rapports de Rayleight à l'angle θ entre la solution et le solvant pur
M	poids moléculaire
Z	dissymétrie entre les lumières diffusées à 45° et 135°
r_G	rayon de giration d'une particule
D_{HDBP}	coefficient de distribution de HDBP entre deux phases
$\frac{AQ.}{ORG}$	rapport des volumes des phases aqueuses et organiques
$[\ ]_{org\ ou\ aq}$	concentration d'une espèce en phase organique ou aqueuse
$(\ )_{org\ ou\ aq}$	activité d'une espèce en phase organique ou aqueuse

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. PANNETIER
Vademecum de Radioprotection. Tome II.
Ed. à Paris 1966

[2] Annuel report of Oak-Ridge National laboratory
ORNL 4436 1970

[3] Reactor Hand book. Vol II :Fuel reprocessing
Ed. Stoller et Richard. New York 1961

[4] B.M. JEFFERY
Journal of nuclear materials 22 pp. 33-40 1967

[5] J.M. DAVIES and J.F. EWART
Journal of nuclear materials 25 pp. 201-215 1968

[6] A.T. BRADBURY and al.
Proceeding British Ceramic Society n° 7 1967

[7] J. SAUTERON
Les combustibles nucléaires - Ed. HERMANN à Paris 1965

[8] P. MIQUEL
B.I.S.T. (Bulletin d'Information Scientifique et Technique du C.E.A.) n° 57-78 Sept.1973

[9] P. PASCAL
Nouveau traité de chimie minérale - Tome X et XII
Ed. Masson et Cie Paris

[10] GIBALO
Analytical chemistry of niobium and tantalium
Ed. J. WILEY and sons, New York 1970

[11] N.M. SINITSYN - G.V. KORPUSOV - B.A. ZAITSEV et al.
KHIMIYA DOLGOZHIVUSHCHIKM OS KOLOCHNYKH ELEMENTOV
Atomizdat, Moscou 1970

[12] I.G. WALLACE
Solvent extraction Chem. Metal Proc.
Int. Conf. HARWELL Eng. (1965) (Pub. 1967 41-6)

[13] P.C. PERKIN, R.P. CHRISTMAS
DUPONT DE NEMOURS and Co, Savannah River Laboratory
DP 1241 (17 p) Report 1972

[14] A. NAYLOR
Kjeller Report (NORWAY) KR 126 pp. 101-119, 1967

[15] M. BONNEVIE - SWENDSEN and V. MARTINI
Kjeller Report (NORWAY) KR 81, February 1966

[16] Reactor Handbook, Vol. II :fuel reprocessing
Ed. Stoller et Richard New York 1961

[17] L. SALOMON and E.L. MENCHERO
Rapport EUROCHIMIC ETR 203, Avril 1967 et ORNL tr. 1901

[18] A.J. MOFFAT and R.D. THOMPSON
IDAHO FALLS LABORATORY IDO 14543 1961

[19] P.G.M. BROWN, J.M. FLETCHER, C. HARDY and al.
A/CONF/15/9 31 Genève, Vol. 17, p.118, 1958

[20] A. DUNCAN, A. NAYLOR, WARNER
Ext. Chem. Metals. Proc. Int. conf. HARWELL 1965

[21] C.S. SCHLEAS, A.S. JENNING
Conf. Int. *Solvent extraction metals* HARWELL 1965

[22] R.M. WALLACE and H. POLLOCK
AEC DP 308 Sept. 1958

[23] D.G. KARRAKER
Proc. U.N. Int. Conf. Peaceful uses at Genève, 17 (338-8) 1958

[24] D.A. ORTH, J.M. Mc KIBBEN and W.C. SCOTTEN
Conf. ISEC La Haye, Tome I, p. 514, 1971

[25] Annual Report of Oak Ridge national Laboratory
ORNL 4436, 1970

[26] C.J. HARDY and D. SCARGILL
United Kingdom Atomic Energy Authority.
HARWELL, AERE C/R 2835

[27] B.I. NABINAVET
Russian journal of inorganic chem. 9 (1) 590-513, 1964

[28] A.P. RATNER and Z.N. SIMONYAK
Sbornik Rabot po Radiokhimii
Izd Leningrad. Gos. Univ. p. 21, 1965

[29] I.E. STARIK and I.A. SKUL'SKII
Radiokhimya 1, 77, 1959

[30] M.A. El GUEBELLY and N. SOUKA
U.A.R.L. J. Chem. U.A.R. 8, n° 3. 259-68, 1965

[31] V.I. PARAMANOVA and Y.B. KOLYCHEV
Zhur. Neorg. Khim 1, 1896-904, 1956

[32] V.I. PARAMANOVA, A.V. ZARKOV
Vestnik Leningrad University sini 16 n° 4
ser Fiz i Khim n° 1, 116-25, 1961

[33] A.G. STROMBERG and L.M. REINUS
Zhur. Fiz. Khim. 30, 693, 1946

[34] S.K. DHAR
Anal. Chem. Acta 11, 289, 1954

[35] L.R. BUNNEY, N.E. BALLOU, J. PASCUAL and S. FOTI
Analyt. chem. 31, 58, 1959

[36] BABKO and al.
Zh. Neorg. Khim 8, 1839, 1963
Russian J. of inorg. chem. 8 (8), pp. 957-961, 1963

[37] G.I. GRIDCHINA
Russian J. of inorg. chem. 8 (3) pp. 322-325 , Mars 1963

[38] A. GOIFFON, R. GRANGER, Ch. BOCKEL, B. SPINNER
Revue de Chimie Minérale, 10, p.487-502, 1973

[39] J. DUCLAUX
Colloïdes et gels, Gauthier-Villars Ed. Paris 1953

[40] B. JIRGENSONS, M.E. STRAUMANIS
A short Textbook of colloïd chemistry.
Second Edition (Pergamon Press. London), 1962

[41] A.E. ALEXANDER, P. JOHNSON
Colloïd Sciences, Oxford University Press, 1950.

[42] P. SOUCHAY
Chimie générale. Thermodynamique chimique, Masson Ed. Paris, 1964

[43] CHAMPETIER
Chimie macromoléculaire. Tome II, p. 382
Hermann Ed. Paris, 1972

[44] P. KONINGS
Actas III, Cong. Sudam. Chim. 2, 334, 1937

[45] AUDUBERT, DEMENDE
Les Principes de l'électrophorèse, Ed. à Paris P.U.F. 1957

[46] D. GROSS
J. of Chromato, 5, p. 194-206, 1961

[47] F. CLANET, J. CLARENCE et M. VERY
J. of Chromato, 13, p.440-450, 1964

[48] WEISSBERGER
Technique of organic chemistry, volume 1 (3ème édition), p. 2107, Ed. G. WILEY, New York 1955

[49] KOLTHOFF
Trestise on analytical chemistry (part.1, Section D_3, p. 2839) Ed. J. Wiley, New York 1961

[50] KA. STACEY
Light scattering in physical chemistry, Ed. Buttherword, New-York, 1956

[51] Sté SOFICA
Brochures *Introduction Théorique à la diffusion de la lumière*, Le Mesnil-Saint-Denis (France)

[52] M. KERKER
The scattering of the light and other electromagnetic radiation
Academic Press, New York 1969

[53] P. SELME
Le microscope électronique. Que sais-je ? PUF 1963

[54] P. SOUCHAY
Ions minéraux condensés. Ed. Masson et Cie, Paris 1969

[55] A. BATHELIER et C. MADIC
B.I.S.T. (Bulletin d'information scientifique et technique du C.E.A.) n° 184, p.7 sept.1973

[56] Y. MOGNOT
Rapport bibliographique interne au C.E.A. - non diffusé

[57] KONECNY CTIRAD
Radiochim. Acta 6, 192-6, déc.1966

[58] V.B. SCHEVCHENKO and V.S. SMELOV
Ekstraktsiya terroriya primenic Apparutura sb states, pp.257-263, 1962

[59] SCADDEN and BALLOU
Anal. Chem. 25, 1602, 1953

[60] A.S. SOLOVKIN and al.
Russian J. of inorg. chem. 14, p. 1780-83, 1969

[61] Ph. DREZE
Bull. Soc. Chim. Belg. 68, p. 674-682, 1959

[62] C.J. HARDY and D. SCARGILL
J. of inorg Nucl. Chem. 11, p. 128-143, 1959

[63] L.D. SKRYLEV, Zh V PETRENKO et al.
Izv Vyssh Ucheb Zaved Khim. Khim Tekhnol. 17, n° 9, p.1338-41, 1974

[64] C.J. HARDY and D. SCARGILL
J. Inorg. Nucl. Chem. vol. 10, p. 323, 1959

[65] G. CHARLOT
Les méthodes de la chimie analytique (Analyse quantitative)
Masson et Cie, Ed. Paris, 1966

[66] F. CLANET, J. CLARENCE, M. VERY
J. of chromato 13, p.440-450, 1964

[67] B. MARIN
Rapport C.E.A.-R-3803, 1969

Vu et approuvé

PARIS, le 24 juin 1976

Le Président de l'Université de Paris VI